ANNALI

DELLA

R. STAZIONE CHIMICO-AGRARIA SPERIMENTALE DI ROMA

SERIE II - VOLUME III

1909



MODENA
SOCIETA TIPOGRAFICA MODENESE
Antica Tipografia Soliani

1909

ANNALI

DELLA

R. STAZIONE CHIMICO-AGRARIA SPERIMENTALE

DI ROMA

SERIE II - VOLUME III

1909



MODENA
SOCIETÀ TIPOGRAFICA MODENESE
Antica Tipografia Soliani

1909

INDICE

Prof. G. AMPOLA

I.

RELAZIONE SUL SERVIZIO DI ANALISI

(*Esercizio 1908-09*)

Dato lo sviluppo assunto dal servizio d' analisi per parte della Stazione, ad un primo prospetto riassuntivo ne faremo seguire altri più particolareggiati e specialmente comparativi. Da essi si potrà scorgere chiaramente quali prodotti si sono maggiormente diffusi nell' uso della pratica agraria e si potrà avere un criterio onde giudicare, in linea generale, quali sono i prodotti che hanno subito miglioramenti o meno, nella loro qualità.

Natura delle sostanze.

	Numero dei campioni	Determinazioni quantitative	Saggi qualitativi
Per conto dei privati	761	2531	301
Per l' applicazione di leggi dello Stato:			
sui vini	354	4610	815
sugli olii	19	76	76
Totale generale. . .	1134	7217	1192

Analisi per conto dei privati.

Le analisi eseguite per conto dei privati sono ripartite in 13 gruppi: i campioni analizzati, come risulta dal prospetto precedente sono stati 761 con 2531 determinazioni quantitative e 301 saggi qualitativi.

Prospetto di tutte le analisi eseguite per conto dei privati nell' esercizio finanziario 1908-09.

NATURA DELLA SOSTANZA	Numero dei campioni per ogni sostanza	Per ogni gruppo		
		N. dei campioni	Determ. quant.	Saggi qualitat.
Concimi, emendamenti ecc.				
Perfosfati minerali	430			
» d' ossa	9			
Scorie Thomas	3			
Nitrati di sodio	7			
Solfati d' ammonio	2			
» di potassio	5			
Concimi artificiali diversi (calciocianamide, ecc.). .	4			
Fosforiti	1			
Liquidi di concimaia . . .	1			
Gessi agricoli	2	464	1134	—
Terre		40	247	6
A riportare		504	1381	6

NATURA DELLA SOSTANZA	Numero dei campioni per ogni sostanza	Per ogni gruppo		
		N. dei campioni	Determ. quant.	Saggi qualitat.
Riporto		504	1381	6
Sostanze insetticide ed anticrittogamiche.				
Solfati di rame	14			
Zolfi semplici	4			
» ramati	2	20	49	—
Foraggi, foglie e piante, sanse, residui di vegetali e di animali.				
Foraggi infossati	4			
Foglie di viti	2			
» » tabacco	9			
Piante di ciclamino . . .	1			
Sansa d'olive	1			
Panelli di ricino	1			
Cenere.	2			
Sangue trattato con calce .	1			
Unghia e corna torrefatte .	1			
Melasse	1	23	295	—
Prodotti diversi di industrie vegetali.				
Vinaccie	1			
Cremor di tartaro	3			
Feccie di botti	1			
Essenze di limone	1	6	21	—
A riportare		553	1746	6

NATURA DELLA SOSTANZA	Numero dei campioni per ogni sostanza	Per ogni gruppo		
		N. dei campioni	Determ. quant.	Saggi qualitat.
Riporto		553	1746	6
Sostanze alimentari diverse				
Pane	3			
Farine.	2			
Burri	7			
Sostanze coloranti per paste alimentari	1	13	62	36
Vini, liquori, mosti, aceti, alcoli.				
Vini	124			
Alcoli	1	125	381	188
Olii.				
Olii commestibili	10			
» da ardere.	2			
» al solfuro.	2			
» di lino crudo	4	18	40	4
Semi diversi.				
Semi di trifoglio.	2			
» » tabacco	19	21	109	—
Acque potabili e d'irrigazione		18	140	54
A riportare		748	2478	288

NATURA DELLA SOSTANZA	Numero dei campioni per ogni sostanza	Per ogni gruppo		
		N. dei campioni	Determ. quant.	Saggi qualitat.
Riporto		748	2478	288
Prodotti medicinali ed industriali.				
Sublimato corrosivo . . .	1			
Sale comune	1			
Allume	1	3	8	13
Prodotti minerali diversi.				
Solfuri d' argento	3			
Marne	2			
Pietre	1			
Sabbie vesuviane	1	7	28	—
Controllo di strumenti, apparecchi, ecc.				
Ebulliometri Malligand . .		3	17	—
TOTALE . . .		761	2531	301

A dimostrare come il lavoro di analisi della Stazione Agraria è in notevole incremento facciamo seguire un prospetto contenente il confronto fra le analisi eseguite negli ultimi due esercizi; il numero dei campioni analizzati nel 1907-908 ascese a 537 e nel 1908-909 a 761, col notevole aumento di 224 campioni.

Prospetto comparativo delle analisi eseguite negli esercizi 1907-08 e 1908-09

GRUPPI DI SOSTANZE	N. dei campioni			Determinazioni quantitative			Saggi qualitativi		
	1908-09	1907-08	differ.	1908-09	1907-08	differ.	1908-09	1907-08	differ.
Concimi, emendamenti, ecc.	464	256	+ 208	1134	645	+ 489	—	8	— 8
Terre	40	13	+ 27	247	166	+ 81	6	—	+ 6
Sostanze insetticide ed anticrittogamiche	20	29	— 9	49	63	— 14	—	—	—
Foraggi, foglie e piante, sanse, residui di vegetali ed animali	23	3	+ 20	295	11	+ 284	—	—	—
Prodotti diversi di industrie vegetali	6	8	— 2	21	25	— 4	—	—	—
Sostanze alimentari diverse	13	9	+ 4	62	56	+ 6	36	63	— 27
Vini, liquori, mosti, aceti, alcoli, ecc.	125	164	— 39	381	629	— 248	188	182	+ 6
Olii	18	26	— 8	40	66	— 26	4	44	— 40
Semi diversi	21	3	+ 18	109	6	+ 103	—	4	— 4
Acque potabili e d'irrigazione	18	6	+ 12	140	27	+ 113	54	—	+ 54
Prodotti medicinali ed industriali	3	7	— 4	8	47	— 39	13	2	+ 11
Prodotti minerali diversi	7	7	—	28	65	— 37	—	—	—
Controllo di strumenti, apparecchi, ecc.	3	6	— 3	17	24	— 7	—	—	—
	761	537	+ 224	2531	1830	+ 701	301	303	— 2

Il prospetto che segue ci dà poi le percentuali, rispetto al totale dei campioni di ciascuna annata dei vari gruppi di sostanze analizzate negli ultimi due esercizi.

GRUPPI DI SOSTANZE	N. dei campioni		Determinazioni quantitative	
	1908-9 %	1907-8 %	1908-9 %	1907-8 %
Concimi, emendamenti, ecc.	60,974	47,673	44,805	35,246
Terre	5,256	2,421	9,759	9,071
Sostanze insetticide ed anticrittogamiche	2,628	5,400	1,936	3,443
Foraggi, foglie e piante, sanse, residui di vegetali ed animali ecc.	3,022	0,558	11,655	0,601
Prodotti diversi industrie vegetali . .	0,788	1,490	0,830	1,366
Sostanze alimentari diverse	1,708	1,676	2,450	3,060
Vini, liquori, mosti, aceti, alcoli, ecc. .	16,426	30,540	15,053	34,372
Olii	2,365	4,842	1,580	3,607
Semi diversi	2,760	0,558	4,307	0,328
Acque potabili e d'irrigazione	2,365	1,117	5,531	1,475
Prodotti medicinali ed industriali. . .	0,394	1,304	0,316	2,568
Prodotti minerali diversi	0,920	1,304	1,106	3,552
Controllo di strumenti, apparecchi, ecc.	0,394	1,117	0,672	1,311
	100,00	100,00	100,00	100,00

Concimi. — Dalle tabelle precedenti si rileva che il primo posto è occupato dai concimi artificiali. È questo il gruppo più numeroso ed importante; infatti mentre nel 1907-908 i campioni furono 256 con 645 determinazioni quantitative, nel 1908-909 salirono a 464 con 1134 determinazioni. Tale aumento é molto più eloquente se si fa il confronto colle percentuali riferite al numero totale dei campioni analizzati. Ed invero mentre la percentuale fu del 47,673 nel 1907-08, salì poi al 60,974 nel 1908-09.

Questo notevole aumento è un indice abbastanza sicuro dell' impiego sempre crescente dei concimi chimici da parte degli agricoltori.

Fra questi il primo posto è occupato dai perfosfati minerali, giacchè, come risulta dalla tabella che segue, essi rappresentano 92,673 °|₀ di tutti i concimi venuti per l' analisi.

Prospetto dimostrativvo generale sul movimento dei concimi analizzati negli ultimi due esercizi finanziari 1907-08 e 1908-09.

NATURA DEI CONCIMI	Numero dei campioni						
				Percentuale			
				riferita ai concimi		riferita a tutte le sostanze	
	1908-09	1907-08	differenza	1908-09	1907-08	1908-09	1907-08
Perfosfali minerali. . . .	430	226	+ 204	92,673	88,281	56,505	42,088
» d' ossa	9	2	+ 7	1,940	0,781	1,183	0,372
Scorie Thomas	3	10	— 7	0,647	3,906	0,394	1,862
Nitrati di sodio	7	4	+ 3	1,508	1,563	0,920	0,745
Solfati d' ammonio	2	3	— 1	0,431	1,172	0,263	0,558
Solfati di potassio	5	3	+ 2	1,077	1,172	0,657	0,558
Concimi artificiali diversi (lito-azotine, calciocianamide, concimi complessi)	4	8	— 4	0,862	3,125	0,526	1,490
Altri prodotti (fosforiti, liquidi di concimaia, gessi agricoli, ecc.)	4	—	+ 4	0,862	—	0,526	—
	464	256	+ 208	100,000	100,000	60,974	47,673

Per quanto riguarda poi la qualità dei perfosfati o per meglio dire il loro titolo, abbiamo dovuto constatare come da un certo numero di anni a questa parte, le fabbriche mettono in commercio qualità a titolo sempre più basso e quindi più scadenti: ciò va spiegato certamente colla maggiore richiesta e quindi colla impossibilità da parte delle fabbriche, di fornire prodotti asciutti e coll' impiego da parte di esse, come materia prima, di fosforiti di basso valore e magari di crete fosfatiche, anzichè le eccellenti fosforiti che prima venivano esclusivamente usate.

Ed invero se consideriamo le percentuali dei campioni di perfosfati analizzati nei due ultimi esercizi, riunendoli in due gruppi, cioè a titolo basso (10 a 14 %) e a titolo alto (14 e più %) vediamo che solo il primo gruppo è aumentato mentre il secondo è diminuito.

Prospetto dimostrativo dei perfosfati minerali analizzati negli ultimi due esercizi finanziari 1907-08 e 1908-09.

TITOLO (anidride fosforica solubile in acqua e citrato)	N. dei campioni			Percentuale sul numero dei perfosfati minerali	
	1908-09	1907-08	differenza	1908-09	1907-08
				%	%
Dal 10 % al 14 % .	329	125	+ 204	76,511	55,310
» 14 » » 16 » .	84	56	+ 28	19,535	24,779
» 16 » in più .	17	45	— 23	3,954	19,911
TOTALE . .	430	226	+ 204	100,000	100,000

Prelevamento, spedizione e collaudo dei concimi per conto del Ministero di Agricoltura.

Come per gli anni precedenti, anche questo anno la R. Stazione Chimico Agraria ebbe l'incarico del collaudo dei concimi chimici che il Ministero acquista e distribuisce per i campi dimostrativi istituiti per favorire l'aumento della produzione granaria.

Tutte la operazioni che si sono dovute eseguire sono state fatte colla massima sollecitudine possibile, perchè i diversi Istituti ricevessero i concimi in tempo utile per le esperienze da fare.

Concimi collaudati per i campi dimostrativi.

NATURA DEL CONCIME	Quantità in Quintali		PROVENIENZA	RISULTATI DELL' ANALISI				
				Umidità %	P_2O_5 sol. in acqua e citrato ammonico %	K_2O %	Azoto %	Purezza %
Perfosfato mineral . .	533		Soc. Prod. Chimici - Stab. Roma	12,14	15,32	—	—	—
» » . .	90		» » » - » Milazzo	16,08	14,28	—	—	—
» » . .	301	924	» » » - » »	10,42	14,16	—	—	—
Solfato potassico . .	145		» » » - » Roma	0,56	—	42,10	—	77,84
» » . .	15		» » » - » Milazzo	1,26	—	48,81	—	90,26
» » . .	44	204	» » » - » »	1,71	—	47,83	—	88,45
Nitrato sodico . .	10		» » » - » Roma	2,07	—	—	15,35	93,21
» » . .	15	25	» » » - » »	2,03	—	—	15,35	93,21
Solfato ammonico . .	2	2	» » » - » »	5,22	—	—	19,70	92,90

Terre.

I campioni di terre analizzati furono 40, cioè 27 in più rispetto all' anno precedente.

Questo aumento, anzichè essere dovuto a campioni provenienti da privati, che volessero mediante la intima conoscenza dei loro terreni, operare una razionale concimazione, si deve invece, per la maggior parte, a campioni inviati per l' analisi dal Ministero alla Stazione. Si trattava di analisi necessarie per alcuni studi sul bonificamento dell' Agro Romano, di cui è stato incaricato il Prof. G. De Angelis D' Ossat e per la bonifica di alcuni terreni della Colonia penale di Castiadas in Sardegna.

Sostanze insetticide ed anticrittogamiche.

In questo gruppo, costituito da solfati di rame, zolfi semplici e ramati, si è notata una diminuzione abbastanza sensibile, rispetto all' anno scorso, sia nel numero dei campioni, che nella percentuale di questi rispetto a tutti i campioni di tutti i generi.

Questa diminuzione sarebbe soddisfacente se stesse in relazione solo col buono stato della vegetazione e al poco sviluppo di malattie crittogamiche, ma potrebbe in parte anche essere determinata da minori cure praticate dai viticultori causa la crisi.

Gli zolfi sono risultati di una purezza abbastanza elevata e di un buon grado di finezza ed i solfati di rame si sono presentati quasi tutti a titolo alto, cioè dal 98,5 % al 100 % e, qualcuno in piccoli cristalli preparato evidentemente per cristallizzazione disturbata.

Foraggi, foglie e piante, sanse, residui di vegetali e di animali, ecc.

In questo gruppo si è notato un forte aumento rispetto all' anno precedente, poichè il numero dei campioni da 3 è salito a 23. L' aumento è rappresentato specialmente dai foraggi, da foglie diverse di piante e specialmente da 9 campioni di foglie di tabacco coltivato in Sardegna e spedito a questa Stazione per l' analisi dal Sindacato per l' esportazione dei tabacchi coltivati in Italia.

Vini.

La diminuzione dei campioni dei vini analizzati per conto del pubblico si spiega facilmente con la superproduzione vinicola verificatasi in questi due ultimi anni. Il prezzo basso a cui è sceso il vino ha limitato fortemente le sofisticazioni e di conseguenza ha portato una diminuzione nella richiesta del controllo analitico.

Questo fatto viene ad essere comprovato dall' andamento del servizio per l' applicazione della legge 11 luglio 1904, N. 388, diretta a combattere le frodi nella preparazione e nel commercio dei vini.

La Stazione ha inoltre eseguito uno studio su 87 campioni di vino, importato nel Brasile e che il Ministero si è procurato a mezzo del R. Enotecnico a San Paolo.

La relazione sull' argomento sarà pubblicata a parte.

Applicazione della legge 11 luglio 1904, N. 388 atta a combattere le frodi nella preparazione e nel commercio dei vini. — Per la regolare applicazione della

legge in parola furono prelevati 247 campioni di vino dei quali:

N.º 20 della provincia di Roma (R. Stazione Chimico Agraria).

N.º 138 della provincia di Chieti (Comune di Bucchianico, S. Vito Chietino, Orsogna, Lanciano, Francavilla, Guardiagrele, S. Valentino, Casoli, Fossacesia, Lama dei Peligni, Chieti, Pescara, Caramanico, Ortona a Mare, Casacanditella, S. Maria, Scafa, Torricella, Miglianico, Palena, Tocco Casauria, Atessa, Manoppello, Borrello, Torino di Sangro).

N.º 49 della provincia di Ascoli Piceno (Comune di Monte Urano, Castel di Lama, Massignano, Venarotta, Force, Amandola, Roccafluviale, Assignano del Monte).

N.º 18 della provincia di Teramo (R. scuola pratica di Agricoltura di Alanno).

N.º 9 della provincia di Campobasso (R. Prefettura).

N.º 6 della provincia di Ancona (Cattedra Ambulante di Viticoltura ed Enologia di Osimo).

N.º 4 della provincia di Caserta (Arce).

N.º 3 della provincia di Perugia (R. scuola pratica agricoltura di Todi).

Su tutti i campioni si determinarono: l' alcool, l' estratto, l' acidità totale, e le materie coloranti estranee; però quando i dati analitici o l' assaggio organolettico facevano sospettare della genuinità del vino allora si procedeva all' analisi completa, per poter dare un giudizio quanto più fosse possibile esatto.

Dai risultati analitici di tutti i 247 campioni di vino mi è dato affermare come dall' anno passato al presente si é avuto un notevole miglioramento nella qualità dei vini che si vendono negli spacci al minuto.

Ma tale miglioramento in gran parte è dovuto alla superproduzione vinicola ed alla applicazione della legge in parola.

I vini che hanno dato luogo a denunzia alla Autorità giudiziaria, mentre l'anno passato ascesero a 15 e di questi 10 per annacquamento, quest'anno sono stati in tutto 5 e di essi:

il numero 84 perchè affetto da *ossidasi;*

il numero 187 perchè affetto da *fermentazione mannitica;*

il numero 236 perchè affetto da *fermentazione acetica;*

i numeri 247 e 248 perchè sofisticati con *materie coloranti estranee derivate dal catrame.*

Dal quadro seguente, che è stato compilato con gli stessi criteri tenuti l'anno passato, emerge chiaramente come la composizione media dei vini che si vendono nelle regioni sottoposte alla giurisdizione di questo Istituto vada migliorando da un anno all'altro.

Composizione media dei vini analizzati in applicazione della legge 11 luglio 1904, N. 388.

Rossi N. 185						Bianchi N. 62					
Alcool in volume 0/0	Campioni 0/0	Estratto secco 0/00	Campioni 0/0	Acidità totale 0/00	Campioni 0/0	Alcool in volume 0/0	Campioni 0/0	Estratto secco 0/00	Campioni 0/0	Acidità totale 0/00	Campioni 0/0
— 10	7,40	— 20	22,10	— 6	4,39	— 10	12,07	— 20	29,03	— 6	18,33
10-12	33,87	20-25	39,77	6-7	50,00	10-12	34,48	20-25	35,48	6-7	41,67
12-14	55,56	25-30	25,96	7 +	45,61	12-14	48,28	25-30	14,51	7 +	40,00
14 +	3,17	30 +	12,17	—	—	14 +	5,17	30 +	20,98	—	—

Vini denunziati all'Autorità Giudiziaria N. 5
» » » » % 2,00

Studi compiuti per la regolare applicazione della legge 11 luglio 1904. — Allo scopo di procurarci dei vini genuini dell' annata per continuare lo studio sulla loro composizione naturale e poter avere un termine di confronto per meglio poter giudicare della genuinità dei vini analizzati per l' applicazione della legge predetta, anche per questo anno, come per gli anni precedenti, ci siamo rivolti a molti proprietari dei Comuni del Circondario di Roma, Civitavecchia e Viterbo, ma, è doloroso il constatarlo ancora una volta, pochissimi risposero all' appello.

Lo specchio che segue dà i risultati di analisi dei vini analizzati.

ANALISI DI VINI GENUINI

DELLA PROVINCIA DI ROMA

(*Vendemmia 1908*)

Numero d' ordine	NOME e COGNOME del PROPRIETARIO	Residenza e luogo di produzione	VITIGNI	Tipo del vino	Esame organolettico		
					Colore	Odore	Sapore
1	Tito Graziosi	Tivoli (Podere Pisoni)	Trebbiano greco-cesanese	Da pasto	Cerasuolo	Vinoso	Asciutto
2	Manni Dott. Pietro. .	S. Gregorio (Tenuta Acqua Raminga)	Cesanese-Trebbiano Uva di Spagna	»	»	»	Amabile
3	» » . . .	»	Moscato	Da dessert	Giallo oro	Aromatico	Aromatico dolce
4	Ludovico Cametti . .	Ariccia (Podere Quarto M. Cagnolo)	Trebbiano giallo	Da pasto	Giallo paglierino	Vinoso	Amabile
5	» » . .	»	Cesanese asciutto	»	Rosso rubino	»	Asciutto
6	F.lli Jacobini	Genzano	Trebbiano	»	Giallo paglierino	»	Pastoso
7	» Mazzoni	»	Cesanese asciutto	»	Rosso rubino	»	Asciutto
8	» Jacobini	»	Cesanese	»	»	»	»
9	» Mazzoni	»	Trebbiano	»	Giallo paglierino	»	»
10	» »	»	»	»	»	»	Dolce
11	» Jacobini	»	»	»	Giallo oro	»	Asciutto
12	Antonio Napoleoni . .	»	Malvasia	Da dessert	Giallo paglierino	Aromatico	Pastoso
13	F.lli Biondi.	»	—	»	»	Vinoso	Amabile
14	» »	»	—	»	»	»	Asciutto
15	Antonio Napoleoni . .	»	Cesanese	»	Rosso granato	»	»
16	» » . .	»	Trebbiano	»	Giallo paglierino	»	Pastoso
17	» » . .	»	»	»	»	»	Asciutto
18	F.lli Biondi.	»	—	»	Rosso granato	»	»
19	Attilio Blasi	»	—	»	Giallo paglierino	»	»
20	» »	»	—	»	Rosso rubino	»	»

ANALISI CHIMICA										
Alcool in volume 0/0	Estratto secco 0/00	Ceneri 0/00	Glicerina 0/00	Tannino e materia colorante 0/00	Zuccheri riduttori 0/00	Bitartrato potassico 0/00	Acidità totale in acido tartarico 0/00	Acidità volatile in acido acetico 0/00	Alcalinità delle ceneri	Gessatura
9,2	20,96	2,192	6,120	1,1224	—	1,97	5,77	1,50	14,8	— 2 ‰
12,8	28,896	2,816	6,762	0,6236	5,988	2,06	5,44	1,16	15,6	»
15,33	52,58	3,18	8,740	1,2957	21,2760	1,78	6,00	1,37	20,6	»
11,00	38,568	2,028	7,286	1,2031	14,492	1,97	5,25	1,35	14,0	»
13,85	30,00	2,660	8,126	1,9435	—	2,16	6,00	1,27	18,8	»
9,8	66,474	2,396	5,122	1,3617	40,612	1,69	5,25	1,35	18,6	»
12,5	31,164	2,164	6,864	2,0306	—	0,94	5,62	1,87	17,8	»
12,5	25,888	2,512	6,922	1,4412	-	1,12	5,85	1,12	17,5	»
12,2	21,874	1,780	6,482	1,6961	—	0,94	5,25	0,97	14,0	»
8,8	87,788	1,746	5,284	1,1467	60,240	0,94	5,25	0,97	16,0	»
13,2	25,856	2,186	7,144	1,8156	—	1,31	5,47	0,97	13,0	»
11,0	53,708	1,914	5,846	1,2900	26,316	0,94	5,25	1,05	16,0	»
11,1	44,854	1,614	6,122	0,3822	17,1816	0,907	7,50	0,57	16,0	»
13,5	22,944	1,664	7,246	0,9556	—	0,756	6,75	0,90	16,1	»
13,6	24,816	2,120	7,182	1,1467	—	1,128	6,30	1,05	16,0	»
10,6	50,844	1,932	6,500	0,7884	22,4841	1,053	6,00	1,00	17,0	»
12,4	27,074	2,474	8,085	1,7678	—	0,97	6,15	0,85	16,0	»
12,8	30,764	2,564	8,224	1,1706	—	1,05	7,5	1,25	17,4	»
10,8	20,900	2,100	6,350	0,9556	—	0,97	5,40	0,97	15,0	»
12,3	25,52	2,892	8,746	1,290	—	1,05	5,25	1,05	18,0	»

Analisi degli olii.

L'efficace tutela dell' olivicultura contro le adulterazioni, che frequentemente sono state fino ad oggi praticate dagli speculatori con gravissimo danno dei produttori italiani, è uno dei problemi dei più importanti, del quale s' interessano da qualche tempo Parlamento e Paese.

Mentre nell' anno precedente la maggior parte degli olii analizzati furono quelli da ardere e quelli al solfuro, quest' anno abbiamo avuto un aumento abbastanza notevole negli olii commestibili e ciò certamente, come conseguenza della penuria di olii che ha dato campo più largo alle adulterazioni e quindi all' applicazione della legge diretta a combattere le frodi nella preparazione e nel commercio dell' olio.

Servizio di vigilanza per l' applicazione della legge 5 aprile 1908, N. 136, contro le frodi nella preparazione e nel commercio degli olii. — Dati i mezzi ristretti messi a disposizione della Stazione non si è potuto per l' esercizio scorso esercitare una sorveglianza vigile ed intensa.

Ciò nonostante si sono prelevati di ufficio, come olio di uliva puro, N. 19 campioni e di questi 6 vennero denunziati alla autorità giudiziaria, perchè mescolati coll' olio di cotone.

Le analisi quantitative poi provarono come in Roma la frode è portata al punto da trovare miscele col 60 a 80 ed anche 90 % di olio di cotone.

Altre analisi.

Acque potabili e d'irrigazione. — Il notevole aumento avuto nei campioni di acque è dovuto in massima parte alle analisi eseguite su campioni prelevati nelle tanche dei piroscafi, che, dai porti principali dell' Adriatico, recaronsi a prestare soccorso ai superstiti di Messina e Reggio Calabria, dopo l' immane cataclisma, che, rotti gli acquedotti, fece restare privi di acqua quegli infelici.

Prodotti minerali ed industriali. — Circa le analisi eseguite su questi prodotti meritano di essere ricordati un campione di sabbia Vesuviana (eruzione del 1906) ed un campione di allume preparato dalla sabbia stessa, dal dottor Laiskler e dal sig. Carlo Dinner di Zurigo mediante un loro processo speciale.

La sabbia Vesuviana da noi analizzata ha la composizione normale delle altre sabbie già analizzate su campioni presi nel 1907 ed effettivamente per il suo contenuto in ossido di potassio ed anidride fosforica (K_2O solubile in acido cloridrico 6,77 $^0/_0$ e P_2O_5 totale 0,72 $^0/_0$) costituisce un prodotto, come è stato già da altri ripetutamente rilevato, degno della massima attenzione sia dal punto di vista industriale che dal punto di vista agricolo.

Il campione di allume è risultato ai saggi analitici commercialmente puro non contenendo che tracce di metalli estranei.

Metodi di analisi.

I metodi di analisi seguiti in questa Stazione essenzialmente sono quelli approvati dai Direttori delle

Stazioni Agrarie e Speciali nel loro ultimo Congresso del luglio 1904, i cui atti furono pubblicati in un volume degli Annali del Ministero di Agricoltura del 1905. Però dato il continuo progresso nel campo della chimica analitica, non tralasciammo, ogni volta che se ne presentò l' occasione, di confrontare coi vecchi metodi, quelli più razionali e vantaggiosi che si vennero mano a mano proponendo.

Per quanto riguarda l' analisi dei perfosfati, di ogni campione vengono sempre eseguite due prove per lo più fatte da due analizzatori ed in generale una per pesata ed una col metodo volumetrico (Pemberton), metodo questo del quale abbiamo potuto sempre apprezzare la bontà, almeno per i perfosfati minerali.

Ora sebbene si usi tanta cura in dette analisi, pure ci pervengono non di rado, ma sempre da parte di due o tre fabbriche, reclami per essere i risultati delle nostre analisi inferiori a quelli garentiti dalle fabbriche nei contratti.

Noi non sappiamo assolutamente come spiegare tali divergenze; certo però è che, per quanto ciò possa dispiacere agl' interessati, in tutti i casi in cui si sono avute delle contestazioni, non sono stati mai trovati nei nostri risultati errori o inesattezze.

Aggiungiamo che ogni campione analizzato viene conservato per tre mesi a disposizione dell' interessato onde sia possibile una revisione in caso di controversia.

Per la determinazione dell' azoto nitrico, specialmente nel nitrato sodico, il metodo col nitrometro di Lunge oltre all' essere di gran lunga più rapido ed esatto, non presenta nessuno di quegli inconvenienti che spesso si verificano coll' apparecchio di Schulze e Tiemann.

Per la determinazione della potassa, ragioni di economia ed anche di rapidità, consigliano di sostituire il metodo al cloroplatinato con quello al perclorato. L' esattezza dei risultati non è certo minore e forse anche da questo lato il metodo al perclorato è preferibile.

Le analisi elettrolitiche (rame, zinco, nichel ecc.) come pure le ossidazioni elettrolitiche necessarie per distruggere la materia organica, ed ogni altra applicazione della corrente elettrica ai lavori di laboratorio, vengono eseguite con un grande impianto elettrolitico fornitoci e messo a posto dalla Casa L. Campanile di Napoli.

L' impianto per l' analisi elettrolitiche è costituito da:

Un trasformatore rotativo;

Una batteria di accumulatori;

Dal banco di analisi.

Poichè a Roma si distribuisce corrente alternata si rese necessario l' uso di un trasformatore per avere la corrente continua: esso, formato da un motore a corrente alternata collegato alla rete stradale, aziona, per accoppiamento diretto, una dinamo a corrente continua da 550 w.

Un quadro di distribuzione contiene gli apparecchi necessari per la messa in moto del motore e quelli per la corrente prodotta dalla dinamo, nonchè gli strumenti di misura per la corrente continua prodotta dalla generatrice e per quella prodotta dagli accumulatori.

Disposizioni speciali permettono di mandare la corrente dalla dinamo alla batteria e di adoperare sul banco delle analisi, sia la corrente della dinamo, sia la corrente degli accumulatori.

Il banco di analisi è costruito per sei posti, ogni posto ha il suo piccolo quadro di manovra, munito di valvole di sicurezza, di reostato ed interruttori: si può lavorare isolatamente in due o più posti contemporaneamente.

Il banco di analisi è munito di un voltametro ed ampèrometro i quali servono di guida ad ogni operatore in corso dell' analisi, la quale può così essere sempre controllata e regolata. All' uopo gli interrutori brevettati sono costruiti in modo che ogni operatore può adoperare gli strumenti di misura senza turbare le condizioni di funzionamento degli altri operatori che lavorano contemporaneamente.

L' impianto è infine così fatto che automaticamente ad ogni interruzione o rallentamento nell' andamento del motore, la batteria di accumulatori è messa fuori circuito dalla conduttura della dinamo.

Prof. G. AMPOLA

II.

ESPERIENZE CULTURALI

ESEGUITE

AL CAMPO SPERIMENTALE DI S. ALESSIO

CAMPO SPERIMENTALE DI S. ALESSIO

Furono continuate anche nell' anno 1908-1909 le esperienze culturali e di concimazioni nel campo sperimentale di S. Alessio.

I risultati di tali ricerche non si raccolgono per ora in apposite memorie, dovendo essere ancora completati e confermati in ulteriori esperienze. Si dà però notizia di quelle istituite e dei risultati ottenuti.

1.° G. Ampola. — *Sui vari concimi azotati.*

Non pubblichiamo i risultati ottenuti per le ragioni accennate nella relazione dell' anno precedente e cioè che risposte definitive, non si potranno dare se non con una sperimentazione ininterrotta, da condursi specialmente sotto varie condizioni di andamento di stagione.

2.° S. De Grazia. — *Sul tempo che conviene far trascorrere dal sotterramento dell' erbaio da sovescio alla semina della pianta coltivata.* — È noto come dopo il lavoro di sotterramento dell' erbaio da sovescio, si fa trascorrere fino al momento della semina della coltivazione che di questo deve giovarsi, un intervallo di tempo

in genere assai variabile, ma che nella maggior parte dei casi oscilla fra i 20 e i 30 giorni.

La ragione di tale attesa, secondo le opinioni dei nostri agricoltori, sta principalmente nel fatto, che la materia verde sovesciata deve aver tempo di decomporsi e secondariamente, nel consolidamento del terreno rimasto soverchiamente smosso e poroso in seguito al sotterramento dell' erbaio.

Da un' analisi però delle ragioni possibili e probabili che debbono essere di guida nello stabilire la durata dello accennato intervallo di tempo deducesi facilmente come questa debba ritenersi assai variabile a seconda le singole condizioni in cui si opera.

Fra queste ragioni merita un posto importante lo elevarsi della temperatura del terreno che in molti casi può essere conseguita e che può rendersi notevolmente inutile alla coltivazione successiva.

Il numero e la complessità delle ragioni medesime, però, nonchè la grande difficoltà di scinderle, farle agire da sole e valutarle, non permettendo esperienze di indole analitica, rendono preferibili la istituzione di prove sintetiche, il valore delle quali dipende sovratutto dalla estensione e dal numero di volte che vanno ripetute.

Le nostre esperienze di questi ultimi due anni non rappresentano dunque che una parte di quelle che è necessario eseguire per potere ottenere risultati di una certa importanza ed in certo modo generalizzabili.

1907-1908.

Prodotti ottenuti nell' aiuola.

Sovescio eseguito prima della semina giorni	Su sovescio di orzo e segala						Su sovescio di favetta e veccia					
	Lino prodotto			Frumento prodotto			Lino prodotto			Frumento prodotto		
	Totale	Semi	Fusti	Totale	Semi	Paglia e pula	Totale	Semi	Fusti	Totale	Semi	Paglia e pula
40	14,4	3,60	10,8	23,0	7,0	16,0	11,0	2,3	8,7	24,0	6,3	17,7
25	8,7	2,20	6,5	23,0	5,3	17,7	8,5	1,26	7,24	19,0	5,0	14,0
10	11,7	2,22	9,48	16,0	2,8	13,2	8,0	1,52	6,48	19,0	5,0	14,0
0	9,3	1,81	7,49	14,0	3,0	11,0	8,6	1,77	6,83	26,0	5,0	21,0

N. B. — Il peso della materia verde sovesciata in ciascuna aiuola è stato in ogni caso K. 170.

1908-09.
Esperienze sul granturco da foraggio.

Sovescio eseguito prima della semina Giorni		Sul sovescio	
		orzo e segala	favetta e veccia
		peso dell' erbaio Kg.	peso dell' erbaio Kg.
24	Saggio I	111	97
	» II	125	117
	» III	120	105
0	Saggio I	120	162
	» II	155	73
	» III	95	64

Come si scorge da queste cifre, le conseguenze di un interramento dell' erbaio del sovescio più o meno anticipato o tardivo, non sono uguali in tutti i casi che han compreso le nostre prove. Degni di menzione sono il fatto che il frumento si è giovato ugualmente del sovescio eseguito 40 giorni prima della semina o immediatamente prima, solamente nel caso di sovescio di leguminose; mentre quando l' erbaio è stato di graminacee, ha risentito assai bene l' influenza del maggior intervallo di tempo trascorso dal lavoro di sotterramento alla semina.

Il lino poi, in genere, si è dimostrato molto meno sensibile del frumento, al fatto della " maturazione " dell' erba sovesciata.

Le esperienze col granturco, come per gli altri anni non possono essere ritenute attendibili: le forti ed

irregolari differenze di prodotto in esse ottenute debbono essere attribuite alla irregolarità con la quale nei terreni da noi adoperati si compie la germinazione dei semi affidati al suolo, anche per influenza di qualche leggera pioggia caduta all' inizio della stagione primaverile.

3. S. De Grazia. — *Fosfati grezzi e sovescio.* — In continuazione delle esperienze precedentemente rese note, abbiamo eseguite quest' anno alcune prove comparative su erbai di crocifere e di leguminose concimate con fosfati grezzi, perfosfati e scorie.

Estirpati gli erbai crescenti su ciascuna aiuola e pesatili si sono uguagliati i pesi in modo da adoperare in ogni caso la stessa quantità di materia verde (Kg. 125 per aiuola di 50 mq.) e si è eseguito il sovescio. Su di questo poi, è stato seminato del granturco da foraggio.

Procedendo in tal modo abbiamo potuto tenere giusto conto degli effetti dei concimi, tanto per ciò che riguarda gli erbai sovesci, quanto per la utilità che ha potuto trarre la coltivazione crescente sul sovescio medesimo.

Anche per questo anno le prove han compreso il caso in cui le concimazioni vengono fatte sull' erbaio al momento del suo interramento.

Diamo i risultati ottenuti nella tabella che qui appresso riportiamo:

Esperienze del 1908-1909.

Numero dell' aiuola	CONCIMI	EPOCA del loro spargimento	Crucifere (Rape, senape b., ravizzone)		Leguminose (Favetta, veccia, pisello)	
			Peso dell' erbaio da sovescio	Peso del granturco da foraggio	Peso dell' erbaio da sovescio	Peso del granturco da foraggio
1-2	Fosforiti . .		128	118	108	150
3-4	Niente . . .		83	119	95	145
5-6	Scorie . . .	Alla semina	119	127	100	230
7-8	Perfosfato. .	dell' erbaio	128	131	110	230
9-10	Niente . . .		90	—	96	225
11-12	Fosforiti . .		123	132	99	165
13-14	Fosforiti . .		104	124	82	161
15-16	Niente . . .		95	—	79	165
17-18	Scorie . . .	Al sotterram.	101	122	81	170
19-20	Perfosfati. .	dell' erbaio	106	130	82	145
21-22	Niente . . .		101	125	82	157
23-24	Fosforiti . .		119	135	84	124

N.B. Gli erbai di crocifere sono stati estirpati; quelle di leguminose falciati a qualche centimetro da terra.

Malgrado le differenze che si osservano tra i singoli risultati ottenuti non siano quest' anno, nella maggior parte dei casi molto forti, si può dedurre da queste altre prove come la concimazione dei fosfati naturali solamente polverizzati possa riuscire di notevole efficacia; in particolar modo quando l' erbaio da sovescio è stato costituito da piante capaci di digerire i fosfati insolubili.

I risultati ottenuti dal granturco da foraggio invece, sono alquanto irregolari, assai probabilmente a causa

dell' andamento della stagione che intralciò la germinazione dei semi e perciò sono da ritenersi di assai scarsa importanza.

4.° S. De Grazia. — *Sulla scelta della pianta da sovescio.* — Delle piante da sovescio adatte a determinate condizioni di clima, di terreno ecc. non tutti riescono ugualmente utili ad una data coltivazione. I pratici conoscono assai bene tale fatto e nella scelta della leguminosa, della crocifera o del miscuglio da adoperarsi per la formazione dell' erbaio da sovescio, seguono alcuni principii, erronei talvolta, ma risultanti in ogni caso da una lunga serie di più o meno accurate osservazioni. Come un erbaio possa tornare più utile di un altro ad una data coltivazione è agevole spiegarsi: basta tener presente la diversità di comportamento delle varie specie di leguminose, di crucifere ecc., di fronte ai singoli componenti del terreno e le complesse funzioni esercitate dalla massa verde che col sovescio si devono incorporare al terreno.

Va da sè che esperienze su questo argomento vogliono essere eseguite per lunghi anni e che i loro risultati non possono avere che un valore più o meno strettamente locale.

Mentre in precedenza ci eravamo assicurati della facilità di adattamento di alcune specie di sovescio al clima ed al terreno del campo, abbiamo eseguito durante gli anni le esperienze che abbiamo accennato, le quali miravano a stabilire quale di esse piante tornasse più efficace alla vegetazione del granturco, del lino primaverile e del frumento marzuolo.

Nelle tabelle che seguono sono riassunti i risultati ottenuti:

Esperienze del 1907-09.

Pianta da sovescio	Prodotto ottenuto												
	Lino I. Saggio			Lino II. Saggio			Frumento I. Saggio			Frumento II. Saggio			Granturco (1)
	Totale	Semi	Fusti	Totale	Semi	Fusti	Totale	Semi	Paglia	Totale	Semi	Paglia	
1. Veccia . . .	12,0	2,79	9,21	9,5	5,29	6,91	21,0	6,0	15,0	22,0	4,8	17,2	(1)
2. Favetta . . .	11,0	3,23	7,77	11,5	3,02	8,48	22,0	5,0	17,0	22,0	6,0	16,0	
3. Moco	9,0	1,42	7,58	11,4	1,53	9,87	22,0	5,0	17,0	21,0	6,0	15,0	
4. Orzo	11,0	3,08	7,92	11,0	1,42	9,58	11,0	2,0	9,0	11,0	2,1	8,9	
5. Ravizzone . .	10,1	2,52	7.58	10,0	2,58	7,42	22,0	7,0	15,0	24.0	8,0	16,0	
6. Lupino . . .	9,0	2,16	6,84	11,0	2,74	8,26	20,0	5,0	15,0	23,0	6,0	17,8	

(1) Germinazione tanto irregolare da far ritenere di nessun valore i risultati ottenuti.

Esperienze del 1908-09.

Pianta da sovescio	Peso dell' erbaio di granturco raccolto			
	Saggio			
	1	2	3	4
1. Veccia.	63	96	—	—
2. Favetta	82	97	90	92
3. Trifoglio incarnato . .	81	52	—	—
4. Ravizzone	100	98	114	110
5. Orzo	106	114	—	—
6. Lupino	139	124	102	100

Sempre tenendo per fermo che esperienze di questo genere vogliono essere ripetute molte volte, possiamo intanto osservare come in riguardo alla utilità finale del sovescio, la crucifera sperimentata non si sia addimostrata da meno delle leguminose e che anzi in parecchi casi abbia dato luogo a risultati ben superiori a quelli ottenuti da queste ultime.

Merita essere notato ancora il fatto che mentre il sovescio di uu erbaio d' orzo è tornato utile al lino quasi quanto quello di altre piante, viceversa nel frumento, ha causato una forte diminuzione di prodotti. Questo fatto al quale debbono essere collegate anche ragioni dipendenti da processi di denitrificazione è del resto da lungo tempo noto a chi ha pratica dei campi.

Prof. G. AMPOLA

TIPI DI VINO

CHE SI VENDONO A S. PAULO (Brasile)

(Relazione)

I.

Qualità intrinseche dei campioni esaminati.

I campioni di tipi di vino, prelevati dalla R. Stazione Enotecnica di S. Paulo nel Brasile e da V. E. inviati a questo Istituto, in seguito all' esame delle loro proprietà chimiche ed organolettiche, (v. all. A) vennero classificati nel modo seguente:

NAZIONALITÀ	Totale campioni	Bianchi								Rossi				
		dessert			pasto			pesce	cotti	da pasto				
		ottimi	buoni	cattivi	fini	buoni	comuni	fini	comuni	fini	buoni	comuni	bassi	taglio
Italia	34	2	1	1	3	—	—	—	1	2	14	10	—	—
Portogallo . .	27	7	1	1	—	1	—	2	—	—	3	11	1	—
Francia . . .	11	—	—	—	—	2	—	—	—	—	1	7	1	—
Grecia . . .	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
Spagna . . .	2	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1	—	—	—
Brasile . . .	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—
Ignota . . .	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3	—
	87	9	2	2	4	3	—	2	1	2	19	29	9	5

Vini Italiani. — I vini italiani da dessert sono rappresentati da N. 4 Marsala dello Stabilimento Enologico Florio. Di essi i campioni N. 1 e 2 marca " Garibaldi " e " Italia " risultarono ottimi per le loro proprietà organolettiche e chimiche; altrettanto non può dirsi per i campioni N. 3 e 4, i quali si presentarono l' uno torbido e con odore spiccato di cotto e l' altro velato.

Questi difetti non lievi, sono dovuti facilmente all' essere stati, detti prodotti, imbottigliati senza aver tenuto presente le razionali pratiche enologiche, cosa che non depone certamente a vantaggio di una Casa così importante.

Fra i vini bianchi da pasto vanno ricordati il N. 5 " Chianti bianco vecchio " della ditta A. Busoni di Empoli, il N. 6 della ditta U. Fazzini e Scheneider e C. di Firenze per la delicatezza del profumo e l' eccellenza di tutte le altre loro qualità; il N. 7, per quanto molto buono, pure non è pari ai primi due e ciò forse a causa dell' essere stato spedito in fusti e imbottigliato nel luogo di consumo. Il N. 8 rappresentato da un vino cotto di Chieti, non è certamente uno dei migliori prodotti, che si preparano nell' Abruzzo, è troppo giovane, ricco di zuccheri non fermentati e presenta elevata acidiàt.

Tra i vini da pasto rossi vanno ritenuti come fini, il Chianti rosso stravecchio della ditta A. Busoni di Empoli (N. 9) ed il Superchianti rosso (N. 10) della ditta Fazzini e Scheneider di Firenze; questi prodotti per l' armonicità dei loro caratteri organolettici e per l' insieme della toilette molto ben fatta, che ne accresce i pregi naturali, debbono ritenersi come i migliori di tutti i campioni analizzati e tali da poter star bene in confronto con i migliori vini da pasto stranieri.

Vanno inoltre ricordati alcuni Barbera (12. 14. 15. 18. 20. 23) dal bel colore rosso rubino carico, sapidi, leggermente profumati; due Grignolino (19. 22) dal bel colore, freschi, limpidi, frizzantini; un Tenturier (21) dal colore granato con vinosità intensa e finalmente 3 vini Siciliani (13. 16. 17) ed un buon tipo di Chianti giovane, vini tutti, questi, da annoverarsi fra i migliori vini da pasto rossi del nostro paese.

Vini Portoghesi. — I vini bianchi portoghesi da dessert sono rappresentati da N. 7 campioni " Oporto „ (35 a 41) profumati, alcoolici, limpidi, vellutati, con gusto di passito, in qualcuno spiccato, e degni davvero della fama che godono in commercio; da un *vino branco* Lisboa (42) delicato, amabile, però non perfettamente limpido; da un *vino de Sobremesa maduro* 1893 (43) che si rilevò spunto, per quanto avesse una alcoolicità elevata, e da due vini da pesce, il *vino Branco Velho* ed il *vino puro Collares branco* (44. 45) limpidi, asciutti, sapidi, profumati ed il secondo anche aromatico.

Tra i vini rossi da pasto meritano di essere annoverati come buoni due Collares (47. 48) ed un vino Verde (49) così detto perchè prodotto con uve che non hanno raggiunto la perfetta maturità. Come vini da pasto comuni 3 Collares (57. 58. 59); 2 vini Verde (50. 53); due vini Virgem (51. 52) dal colore rosso granato, limpidi, vinosi e leggermente tannici; un vino Figueira (54) cerasuolo, limpido, vinoso; un vino Claret (55) cerasuolo, fresco, limpido, vinoso; un vino Maduro (56) ed 1 vino Alvarelhao.

A nostro debole parere i Collares, per quanto delicati e freschi, non hanno nulla di speciale che li contraddistingua dagli altri vini, mentre il vino Verde,

per la sua sapidità, per il colore granato vivo, per il frizzantino che l' accompagna, riesce un vino specialmente piacevole al palato, qualità queste che debbono certamente aumentare con l' invecchiamento.

Vini Francesi. — I vini francesi della collezione sono rappresentati da due vini bianchi da pasto comuni (62. 63) dei quali il primo, brillante, sapido, leggermente profumato, ma che fa sentire troppo spiccatamente l' odore di anidride solforosa; da un vino rosso da pasto buono (64) un Bordeaux Chateau Pavie, vecchio, limpido, fresco, profumato; da 7 vini da pasto rossi comuni, che vanno sotto il nome di Bordeaux, ma che di questo vino hanno solo il nome e non le proprietà speciali; e da un vino cerasuolo, limpido, asciutto con spunto incipiente.

Vini Greci. — Dei vini greci, cinque da taglio, solo il N. 74, alcoolico, dal bel rosso granato intenso, tannico, intensamente vinoso, rappresenta il vero tipo di vino da taglio, mentre i N. 75. 76. 77 hanno un estratto secco poco elevato (25 $^0|_{00}$) ed il N. 73, oltre ad avere un estratto secco poco elevato (20 $^0|_{00}$), possiede un caratteristico odore di muffa.

Vini Spagnuoli. — Fra i pochissimi campioni di vini di Spagna il N. 78, brillante, profumato, fresco, delicato, è veramente un tipo di vino eccellente, mentre il N. 79 è un tipo di vino mezzo fino.

Vini Brasiliani. — Di questi vini il solo N. 83 è discretamente bevibile, mentre gli altri per il loro sapore spiccato di foxé, sono poco gradevoli al palato. Ed invero sebbene la vigna attecchisce in tutte le regioni del Brasile e arriva a dare in certe località per fino due raccolte all' anno, cioè una in gennaio ed un' altra in luglio, pure, non potendo le uve raggiungere per-

fetta maturazione, i vini che si ottengono, sono molto lontani dal minacciare l' importazione dei vini europei nel Brasile.

Vini senza nome. — Per le loro proprietà chimiche ed organolettiche devono ritenersi come veri intrugli.

II.

Toilette dei vini.

Nazionalità	Spediti imbottigliati		Imbottigliati sul luogo di arrivo		Non imbottigliati	
	N.°	%	N.°	%	N.°	%
Italia	9	26,47	8	23,53	17	50,00
Portogallo	10	37,00	15	55,55	2	17,45
Francia	10	90,90	—	—	2	17,00
Grecia	—	—	—	—	5	100,00
Spagna	2	100,00	—	—	—	—
Brasile	—	—	—	—	4	100,00
Ignota	—	—	—	—	4	100,00

Se consideriamo poi la toilette dei vini prelevati, come si osserva dal precedente specchio, risulta come solo il 26,47 °|₀ di vini italiani furono spediti imbottigliati nel Brasile, il 23,53 °|₀ vennero imbottigliati nel luogo di arrivo ed il 50 °|₀ non ebbe l' onore della bottiglia.

Ora se si confrontano questi dati con quelli forniti dai vini portoghesi e francesi, che sono le due nazioni meglio rappresentate nella collezione da noi esaminata, si vede subito la nostra inferiorità di fronte alle due altre nazioni.

La toilette è oramai riconosciuta pratica veramente

indispensabile per i vini fini e buoni, poichè oltre all' aumentare l' estetica e la comodità per il consumatore, gli fa conoscere il nome commerciale del vino, il luogo di produzione, il nome del produttore e non raramente anche i pregi del vino stesso.

I vini comuni francesi, come ebbe a notare il R. Enotecnico italiano di S. Paolo, l' egregio Cav. Notari, di certo inferiori ai nostri della Toscana, del Piemonte, e del Napoletano, pure per l' ottimo modo in cui vengono presentati sono dalla generalità apprezzati e preferiti. È da augurare pertanto che i produttori e gli esportatori italiani curino molto la toilette dei vini per meglio presentarli sui mercati, che si vogliono conquistare.

III.

Vini da esportare.

Occorre ora affrontare la questione: quali vini potremmo noi importare nel Brasile capaci di sostenere la concorrenza dei vini di altre nazioni?

La questione non va esaminata astrattamente, determinando e designando solamente i buoni vini prodotti nel nostro paese, che per le loro qualità fisico-chimiche, organolettiche ed anche di aspetto esteriore, potrebbero assomigliarsi o magari superare i vini di altra nazionalità, che ora si importano nel Brasile, o magari, pur possedendo qualità analoghe, potrebbero ad esse sostituirsi. La questione va, a mio modo di vedere, studiata anche in concreto e cioè in relazione alla possibilità economica di vincere la concorrenza estera, praticando prezzi uguali se non minori.

Affrontando questo aspetto della questione, non si può non tener conto della circostanza gravissima accusata dalle statistiche doganali Brasiliane che la importazione italiana in Brasile progredisce sensibilmente per i vini Vermouth, Bitter e simili e diminuisce per i vini non specificati. Limitandosi agli Stati più fortemente importatori si ha per i vini non specificati che l' importazione in Kg. ammontò alle cifre seguenti:

	1904	1905	1906
Portogallo	32,791,269	43,443,516	42,933,944
Italia	11,887,308	12,236,679	10,092,499
Francia	2,273,039	2,318,633	2,276,418
Spagna	3,056,893	1,746,978	1,657,172

Come risulta da queste cifre, la importazione francese è stazionaria, quella del Portogallo è in sensibilissimo aumento, quella italiana e la spagnuola in diminuzione.

Se consideriamo le cifre delle importazioni dei vini spumanti abbiamo:

	1904	1905	1906
Francia	56,662	78,639	114,421
Portogallo	10,814	15,939	22,680
Italia	9,889	3,320	5,238
Germania	1,065	2,423	2,237
Spagna	135	769	11,346

Anche qui la importazione italiana è in sensibile diminuzione, mentre è in sensibile aumento quella degli altri Stati. Come cifre assolute l' aumento maggiore è nella importazione dei vini spumanti francesi e portoghesi, ma come cifre proporzionali l' aumento di gran lunga maggiore si è verificato per i vini spagnuoli. È

però da notare che in questo periodo i nostri moscati spumanti di Asti dovettero subire una guerra da parte dell' Autorità Sanitaria brasiliana, la quale pretendeva che tali vini non fossero atti al consumo per le lievi quantità di solfiti, che contenevano.

Viceversa per i vini Vermouth, Bitter e simili la importazione italiana non solo è in deciso progresso, ma è la nazione che importa nel Brasile maggiori quantità di tali vini, come risulta dalle cifre seguenti:

	1904	1905	1906
Italia	264,188	495,750	535,010
Francia	223,183	382,377	393,123
Germania	18,456	22,942	44,909
Spagna	4,771	14,979	37,247
Portogallo	3,001	1,675	1,478

Quì il Portogallo è in assoluta diminuzione: tutti gli altri Stati sono in aumento. Come cifre assolute l' aumento è maggiore per l' Italia: come cifre proporzionali l' aumento maggiore è quello dei vini spagnuoli e dei tedeschi.

Sarebbe certo desiderabile l' avere maggiori specificazioni circa la qualità delle singole categorie di vini, che s' importano nel Brasile, e certo che se si dovranno condurre innanzi le trattative per un trattato di commercio, l' amministrazione farebbe bene a procurarsi queste cifre relative alle quantità importate delle diverse qualità di vini con le maggiori specificazioni possibili. Però anche dalle cifre su riportate sembra sia lecita la induzione che la importazione italiana può presentare ben diverso avvenire per le diverse qualità di vini. L' azione della pubblica amministrazione potrà sviluppare e facilitare le correnti commerciali che natural-

mente si determinano, ma difficilmente riuscirà a determinare o a sviluppare correnti commerciali quando le condizioni dei mercati non lo consentano.

Or sembra dalle cifre suindicate che la esportazione italiana sia in diminuzione per i vini comuni da pasto ed i vini da taglio (fra i quali la statistica non fa distinzione) mentre viceversa è in sensibile, deciso aumento, per i vini Vermouth, i *Bitter* e simili.

IV.

Esportazione di vini finissimi.

Questa circostanza ci sembra autorizzi a ritenere che, in relazione sempre alla potenzialità di un mercato di consumo relativamente povero, la esportazione dei vini finissimi italiani possa tuttora svilupparsi, sia aumentando le quantità di quei tipi che già s' importano, sia iniziando l' esportazione di altri tipi tuttora sconosciuti nel Brasile.

Ciò già risulta da quanto ha avuto a scrivere il nostro R. Enotecnico a S. Paulo, riguardo ai vini liquorosi, nel rapporto rimesso a V. E. assieme ai campioni da noi analizzati. A proposito dei vini di Oporto egli così si esprime: " *questi vini trovansi ovunque,*
" *sia in tutti gli Hôtels e ristoranti, sia in tutti i*
" *caffè, buvette, ecc. come anche in tutte le famiglie a*
" *qualsiasi rango sociale esse appartengano dal gran*
" *signore all' operaio bracciante. È il vino per le vi-*
" *site, per gli amici, per le solennità, per le feste e*
" *per i pranzi anche i più modesti.*

" *A questi vini noi abbiamo cominciato a sosti-*
" *tuire il nostro Marsala il cui tipo Garibaldi, po-*

" *trebbe competere bene in concorrenza e per qualità e*
" *per prezzo* „.

Qualche cosa adunque si è fatto col cercare di sostituire il Marsala, ai vini portoghesi da *dessert*, ma è sempre ancora troppo poco, se si pensa per un momento quanto potremmo fare per i numerosi vini liquorosi dolci che noi produciamo.

I nostri commercianti hanno cominciato ad esportare il Marsala Garibaldi in concorrenza ai vini di Oporto tenendo presenti la loro alcoolicità elevata e la ricchezza in zucchero; ma non hanno ancora rivolto la loro attenzione a numerosi tipi di vino che noi produciamo, (in quantità abbastanza rilevante), molto ricchi in zucchero e con alcoolicità naturale che raggiunge molte volte il 17 od il 18 $^0|_0$.

Ed invero in Sicilia, si produce il Moscato di Siracusa, vino che possiede all' incirca il 16 $^0|_0$ di alcool e più del 100 $^0|_{00}$ di zuccheri, pregevolissimo per l' aroma, delizioso per il gusto delicato, e per il bouquet che acquista nei primi anni di invecchiamento. Non è a dimenticare poi la Malvasia di Lipari, vino anche esso pregevole, alcoolico, aromatico, dolce; l' Aleatico (Toscano e Pugliese) un po' meno dolce dei precedenti ma anche esso aromatico e alcoolico; il Calabrese, la Naccarella e l' Albanello dolce di Siracusa, vini che invecchiando acquistano un bouquet veramente fino e in ultimo lo Zucco bianco, che il Briosi paragonava al Marsala, ma ad un Marsala finissimo e delicatissimo.

Questi tipi di vino, che sono pressochè sconosciuti all' estero in genere e nel Brasile in ispecie, a parer nostro, potrebbero esportarsi con grande convenienza, incontrare molta fortuna negli Stati del Brasile potendo sostenere con sicurezza molto favorevolmente il confronto e la concorrenza con i vini di Oporto.

Tra i tipi di vino che si esportano dall' Italia nel Brasile mancano i vini fini da pesce, lacuna questa che bisognerebbe cercare di colmare, con i nostri vini Capri, Lacryma Christi, Albanello secco di Siracusa, Torre Giulia Pavoncelli, ecc. i quali tutti sono degli eccellenti vini da pesce e possono competere se non superare il Collares branco ed il vino branco di Lisboa.

Del resto il prezzo relativamente alto di questi vini e la classe relativamente agiata dei consumatori cui devono essere offerti, permettono di far sopportare ai vini stessi le spese di *toilette* e quelle ben più gravi di *réclame*.

Ma sarebbe necessario anche creare gli intermediari al Brasile fra produttori o esportatori e negozianti al dettaglio o consumatori, perchè solo sulla località si può organizzare il commercio, e procedere sopratutto alla necessaria *réclame*. È proprio meraviglioso, come, malgrado la mancanza di grossi intermediari nazionali stabiliti in Brasile, i nostri vini siano riusciti a farsi strada colà: ciò depone della bontà intrinseca di certi nostri prodotti, non dell' abilità commerciale dei nostri esportatori.

Durante l' esame dei campioni noi abbiamo potuto notare come i vini portoghesi, facenti parte della collezione a noi inviata sono importati nel Brasile da Case commerciali portoghesi, se non da Società di produttori portoghesi aventi sede nel Brasile e nel Portogallo. Infatti molti tipi di vino rosso da pasto portoghesi furono prelevati dalla ditta Almeida e Nogueira e noi abbiamo trovato che tutti i campioni prelevati dalla detta ditta erano stati da questa etichettati, sebbene avessero etichette proprie.

Le stesse cose abbiamo rilevato per i vini fran-

cesi i quali quasi tutti furono prelevati dalla ditta Charles Hü.

I vini italiani invece sono importati nel Brasile in massima parte da Case commerciali straniere, le quali fidando forse un po' troppo sulla bontà dei nostri vini, poco si curano di imbottigliarli e di metterli in vista e, non essendone i produttori, non hanno cura di conservare puro ed intatto il tipo, poco interessando loro se quel tipo di vino da un momento all' altro non devesse più piacere ai consumatori o venisse sofisticato.

È invero deplorevole che potendo esportare una più ingente quantità di vino al Brasile in concorrenza vantaggiosa con altri paesi europei i nostri produttori esportatori non si costituiscono in Società aprendo degli spacci sui mercati di consumo con gran beneficio della produzione enologica dalla crisi vinicola così provata.

Perciò, in questo campo l' azione dell' amministrazione dovrebbe svolgersi nel senso di indurre, per quanto è possibile, i produttori italiani a creare un organo intermediario, che concentri la importazione di questi vini nel Brasile, organizzi la *réclame* per farli conoscere e con numerosi viaggiatori cerchi di collocarli presso gli esercizi pubblici locali ed eventualmente presso i ricchi privati. Questo organismo si potrebbe anche costituire sotto forma di cooperativa fra i più grandi produttori di vini finissimi e liquorosi italiani: nè sarebbero grandi le spese per il suo impianto ed il suo funzionamento, quando l' amministrazione riuscisse a gravare tale ente della spesa di costruzione di un vasto deposito.

Se anche non si riuscisse a costituire tale organismo sotto la forma più desiderabile di una Società cooperativa si potrebbe magari pensare ad assicurare ai produttori italiani la esclusività dell' opera di una

delle grandi case commerciali — sia pure non nazionali — operanti nel commercio dei vini al Brasile, nel senso che la casa, con cui si riuscisse a concludere tale accordo, dovrebbe impegnarsi a non lavorare che in vini italiani e viceversa dovrebbe porre la propria opera a disposizione dei produttori italiani a determinate condizioni relative sia ai compensi spettantile, sia alla *réclame* da fare, sia alla durata del contratto, sia all'obbligo cui si sottoporrebbe il produttore italiano, che si servisse di tale intermediario di non importare propri vini nel Brasile se non per mezzo dell' intermediario, con cui si fosse obbligato.

V.

Vini fini e comuni da pasto.

I vini rossi da pasto che più si consumano negli Stati del Brasile sono di importazione portoghese e tra questi quelli che godono miglior fama sono i vini Collares, i vini Virgem ed i vini Verde. Ora noi non abbiamo riscontrato in detti tipi di vino dei caratteri chimici ed organolettici tali da farceli sembrare dei vini molto fini, da superare i nostri vini della Toscana, del Piemonte, dell' Emilia, delle Marche, del Lazio, del Napoletano e di qualche tipo di vino Meridionale e Siciliano.

Però se può con sicurezza affermarsi che l' Italia non manca di vini fini e comuni da pasto intrinsecamente migliori di quelli esteri che si importano nel Brasile, è a domandare se le condizioni in cui si svolge la produzione di tali vini in Italia e la concorrenza

estera, specialmente quella francese, permettono di sperare in un rapido e sensibile sviluppo della nostra esportazione.

I nostri produttori vanno lentamente acquistando la tecnica della produzione di tali vini, ma specialmente per i vini comuni da pasto è a domandare se noi li produciamo con un costo di produzione più alto dei Francesi. I vini francesi hanno certo bisogno di essere tagliati, ma i vini del Mezzogiorno della Francia si producono con un costo di produzione minore che in Italia, sia perchè si tratta di vigne giovani, sia perchè le qualità dei vitigni sono bene adatte al suolo ed alle condizioni climatiche, sia perchè le vigne si arano e non si zappano, sia perchè si ottengono produzioni lorde in quantità doppie e triple che in Italia. A ciò si aggiunga che la industria della fabbricazione dei vini è antichissima in Francia onde gl' impianti, cantine, bottami, costosissimi, sono da lungo tempo ammortizzati. I vini comuni ed i vini semifini da pasto non si possono produrre, in condizioni economicamente utili, che in grandissime quantità per poter ottenere un tipo costante e per far sentire meno a ciascuna unità prodotta il peso della spesa per l' accreditamento del tipo e della *réclame*. Ma produrre grandissima quantità richiede enormi spese di impianto, cantine, bottami, oltre che un capitale circolante molto rilevante. Ciò non si verifica per i vini liquorosi e finissimi, il cui prezzo è più elevato, in cui il margine lasciato al produttore è maggiore ed in cui in conseguenza la produzione avviene in condizioni economicamente utili anche se è limitata in quantità, perchè il prezzo più elevato permette di sopportare anche un costo di produzione più elevato.

Per i vini comuni e semi-fini occorre che ciascun produttore produca quantità rilevantissime se vuol resistere alla concorrenza. Ma allora le spese d'impianto sono schiaccianti. Basta pensare che l'impianto dei depositi di vini di *Bercy* a Parigi, che pur servono un mercato di consumo relativamente limitato, ha costato 45 milioni all'amministrazione comunale di Parigi. Certamente se depositi come quelli di Bercy esistessero a Napoli, per es., i produttori italiani facilmente vincerebbero la concorrenza estera sul mercato brasiliano e su altri mercati ancora. Ma quale è l'amministrazione che ha il coraggio di affrontare tale spesa? E se è la iniziativa privata che dovrà provvedere a questi impianti essa certamente lo farà, ma vi impiegherà un tempo non breve.

VI.

Vini da taglio.

Più grave è ancora il problema per i vini da taglio. La statistica doganale brasiliana non riferisce quali sono le qualità di vini da taglio che si importano nel Brasile. Si dice però che ve se ne importino in quantità rilevanti e che la maggior parte provengano dalla Grecia. Invece nelle statistiche doganali brasiliane le importazioni di vini non specificati dalla Grecia e dalle regioni circonvicine appaiono scarsissime come risulta dalle seguenti cifre:

		1904	1905	1906
Turchia asiatica	Kg.	3,500	18,221	10,461
» europea	»	3,590	6,571	180
Grecia	»	117	8,881	15

Però le affermazioni che nel Brasile s' importino quantità rilevanti di vini da taglio e che tali vini provengano prevalentemente dalla Grecia sono concordi ed autorevoli. Questi vini parte si allungherebbero con acqua, parte sarebbero adoperati per tagliare e migliorare i vini di produzione locale.

Di 5 campioni che facevano parte della collezione in esame, solo il N. 74 soddisfa veramente alle caratteristiche che si richiedono per i vini da taglio poichè esso, oltre a possedere una alcoolicità molto elevata, è di un bel colore rosso granato, tannico, intensamente vinoso, asciutto a sapore neutro e con per mille di estratto secco abbastanza elevato.

Gli altri quattro vini per quanto molto simili al precedente sono da considerarsi inferiori non avendo un estratto secco molto elevato, anzi basso, e non sono certamente paragonabili ai nostri buonissimi vini da taglio di Milazzo, Vittoria e Barletta.

Quello che certo si è che prima da Milazzo si esportavano quantità non irrelevanti di vini da taglio per il Brasile, mentre oggi questa esportazione è quasi completamente cessata.

Il fenomeno si deve, a mio avviso, attribuire a due cause.

La prima è la scomparsa dell' agio sull' oro in Italia, mentre questo sussiste tuttora nei paesi che pure producono vini da taglio, in Portogallo, in Ispagna, in Grecia.

La seconda causa consiste nel fatto che in Italia è stata vietata l' alcoolizzazione dei vini. Quando si tratta di provvedere ai bisogni di consumatori che, più che soddisfare il gusto, amano spendere poco, naturalmente il produttore che ha bisogno di vini da taglio

preferirà il vino da taglio che presenta la più alta alcoolicità. E poichè i vini da taglio greci sono alcoolizzati artificialmente, mentre non lo sono quelli italiani, si comprende come i vini da taglio greci possano venir preferiti.

Tanto più che il modo in cui sono congegnate le tariffe doganali brasiliane rendono più proficua l' operazione dell' alcoolizzazione. Il dazio doganale del vino fino a 14 gradi di alcool è nel Brasile di 75 *reis* a litro, quello per i vini da 14 a 24 gradi di 150 *reis*. In questa condizione di cose conviene importare vini con 14 gradi di alcool, o importare vini con 24 gradi di alcool? È assolutamente non conveniente importare vini con un' alcoolicità intermedia. Ora i vini da taglio hanno in massima un' alcoolicità superiore a 14 gradi, mentre d' altra parte non esistono vini naturali che abbiano 24 gradi di alcoolicità; ecco perchè conviene l' alcoolizzazione. Il vinattiere brasiliano pagherà di più un vino che presenti 24 gradi in confronto di uno che ne preseuti 15 e 16, perchè un ettolitro del primo gli basterà per tagliare 2 se non 3 ettolitri di vino locale, mentre il secondo gli basterà solo per tagliare un ettolitro o un ettolitro e mezzo. Ma intanto pur percependo un prezzo superiore l' importatore avrà pagato lo stesso dazio doganale sul vino di 16 gradi e su quello di 24.

Non è pertanto andare l' affermare che se si vuol tentare di sviluppare la importazione dei vini da taglio italiani nel Brasile bisogna permetterne l'alcoolizzazione.

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0

VINI ITA

Vini

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
1	57	Florio e C. Marsala	« Marsala Garibaldi » (vino liquoroso da dessert ottimo)	Limpidiss. Giallo oro - Profumo caratter. del Marsala - Dolce gradevole - Caldo . . .	1,0261	19,65
2	58	id.	« Marsala Italia » (liquoroso da dessert ottimo)	Limpidiss. Giallo oro - Profumato - Dolce gradevole - Caldo . . .	0,9998	19,44
3	59	id.	« Marsala Garibaldi » (liquoroso da dessert buono)	Torbido - giallo oro - Profumato - Sapore di cotto spiccato - Dolce - Caldo	1,0287	20,45
4	60	id.	« Marsala Italia » (liquoroso da dessert buono)	Velato-giallo oro - Profumo caratteristico del Marsala - Dolce gradevole - Caldo . . .	0,9951	19,24
5	10	Alfonso Busoni Empoli	« Chianti » vecchio (da pasto fino)	Brillante - Giallo oro Profumato - Asciutto Fresco - Sapido - Gradevole	0,9949	11,14
6	34	Ugo Fazzini e Scheneider e C. Firenze	« Chianti » (vino da pasto fino)	Brillante-giallo paglierino - Asciutto - Profumato - Sapidetto - Gradevole	0,9933	11,23
7	66	Barra Rosa e C. (importato da Torraca - Salerno)	« Torraca Bianco » (vino da pasto fino)	Brillante - Giallo paglierino - Fresco - Vinoso - Asciutto amarognolo	0,9931	11,14
8	42	Importato dai F.lli Righini di S. Paolo Chieti	« Vino scelto bianco » vino cotto comune	Giallo oro carico - Velato - Odore e sapore spiccati di cotto-Dolce	1,0147	14,20

Vini

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
9	11	Ditta Alfonso Busoni Empoli	« Chianti stravecchio » (da pasto fino)	Limpido - Rosso rubino - Asciutto - Leggermente tannico - Profumo gradev. - Sapido	0,9948	11,32
10	35	Ugo Fazzini e Scheneider e C. Firenze	« Superchianti » (da pasto fino)	Limpido - Rosso rubino Asciutto - Profumo gradevole - Sapido .	0,9933	11,50

Alcool in peso 0/0 gr.	Acidità totale 0/00	Estratto secco 0/00	Ceneri 0/00	Glicerina 0/00	Tannino 0/00	Zuccheri riduttori 0/00	Acido salicilico	Gessatura	Salatura	*OSSERVAZIONI*
IANI										
ianchi										
15,98	5,20	128,40	3,092	7,210	0,3741	100,—	—	—2 ‰	—1 ‰	12 bottiglie dazio compreso L. 50
15,81	5,25	59,7	2,888	7,325	0,4157	30,028	—	»	»	12 bottiglie dazio compreso L. 50
16,65	5,25	130,3	2,412	6,984	0,4270	97,264	—	»	»	
15,65	6,75	47,00	3,069	7,426	0,3741	18,524	—	»	»	
8,98	7,20	22,26	1,972	6,596	1,080	—	—	»	»	12 fiaschi da litro L. 32.
9,06	6,75	20,64	2,011	6,654	0,6510	—	—	»	»	12 fiaschi da un litro L. 40,00
8,98	5,70	21,156	2,200	6,230	0,3224	—	—	»	»	12 bottiglie senza vetro a domic. L. 20
11,48	8,25	85,184	2,344	8,246	1,220	54,226	—	»	»	
ossi										
9,13	7,05	25,52	2,08	7,908	2,9099	—	—	—2 ‰	—1 ‰	12 fiaschi da litro dazio compreso L. 33,50
9,28	7,12	24,544	2,14	7,57	2,0785	—	—	»	»	Cassa di 12 fiaschi da litro resa a domic. L. 40,00.

4

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
11	63	Ditta Franc.sco Calatabiano Guerrera - S. Paolo	« Mongibello » (da pasto buono)	Limpido - Rosso rubino Asciutto - Caldo - Profumato - Leggermente tannico	0,9942	12,32
12	67	Alfonso Zoppa Canelli	« Barbera » (da pasto buono)	Rosso granato - Limpido profum. asciutto - Leggermente tannico	0,9939	11,95
13	68	Domenico Puglisi e Figlio - Riposto	« Etna » (da pasto buono)	Limpido - Rosso rubino Asciutto - Profumato - Leggermente tannico - Caldo	0,9962	12,97
14	1	Alfonso Busoni Empoli	« Chianti » (da pasto buono)	Limpido - Rosso rubino - Asciutto - Fresco - Frizzantino - Leggermente profumato . .	0,9949	11,05
15	25	Surano e Cerri Canelli	« Barbera fino » (da pasto buono)	Limpido - Rosso rubino asciutto fresco - Leggermente profumato .	0,9954	12,69
16	64	Franc.° Calatabiano Guerrera	« Barbera fino » (da pasto buono)	Limpido - Rosso rubino Asciutto - Fresco - Leggermente tannico - Vinoso	0,9942	11,68
17	69	Domenico Puglisi e Figlio - Riposto	« Meridionale » (da pasto buono)	Limpido Rosso rubino - Asciutto - Tannico - Caldo - Vinoso . . .	0,9952	12,78
18	28	Miglino Michele S. Paolo - Moio della Civitella - Salerno	« Vino del Cilento » (da pasto comune)	Limpido - rosso granato Asciutto - vinoso tannico	0,9958	12,59
19	39	Pasquale Finali Lucca	« Chianti » (da pasto comune)	Limpido - Rosso rubino asciutto - Vinoso . .	0,9932	12,05
20	40	Pio Pennone Canelli	« Barbera fino » (da pasto comune)	Limpido - Rosso granato - Asciutto - Leggermente tannico - Vinoso	0,9952	12.14
21	41	Luigi Bosco e Figlio Canelli	id.	Limpido - Rosso granato - Asciutto - Leggermente tannico - Vinoso	0,9943	12,50
22	65	Barra Rosa e C. S. Paulo (Torraca - Salerno)	« Torraca Tinto » (da pasto comune)	Limpido - Rosso rubino Asciutto - Vinoso - Leggermente tannico . .	0,9934	12,05

Alcool in peso 0[0 gr.	Acidità totale 0[00	Estratto secco 0[00	Ceneri 0[00	Glicerina 0[00	Tannino 0[00	Zuccheri riduttori 0[00	Acido salicilico	Gessatura	Salatura	OSSERVAZIONI
9,94	6,00	27,804	2,892	6,816	2,7644	—	—	—2‰	—1‰	Un litro L. 2
9,65	6,75	25,372	2,128	6,658	2,5768	—	Assente	»	»	Bordolese litri 195 L. 95 escluso dazio
10,48	6,30	33,10	3,866	7,868	3,3256	—	»	»	»	Bordolese litri 200 L. 75 senza dazio
8,91	6,37	23,784	2,38	8,94	2,088	—	»	»	»	Bordolese litri 190 L. 90 senza dazio e pagamento a 4 mesi
10,17	6,75	28,70	2,544	8,104	1,7459	—	»	»	»	Bordolese litri 190 L. 90 senza dazio
9,42	6,30	24,020	2,276	6,176	2,2655	—	»	»	»	L. 2,50 al litro
10,32	6,30	32,10	3,752	7,224	3,255	—	»	»	»	Litri 200 L. 80 senza dazio
10,17	6,80	30,544	2,28	8,918	3,3256	—	»	»	»	Bordolese di litri 190 L. 110 senza dazio
9,72	6,37	24,36	2,176	6,404	1,846	—	»	»	»	Bordolese di litri 190 L. 100
9,80	7,05	26,52	2,380	6,284	2,242	—	»	»	»	Bordolese L. 90
10,10	7,05	26,844	2,100	6,524	2,424	—	»	»	»	Bordolese L. 90
9,72	6,00	22,184	2,112	6,200	1,500	—	»	»	»	N. 12 bottiglie a domicilio L. 20 senza vetro

N. d'ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
23	72	Salvatore Messina fu Rosario - Riposto	« Siciliano » (da pasto comune)	Limpido - Rosso granato - Asciutto - Vinoso - Leggermente tannico	0,9959	13,44
24	74	F.lli Bracci - Siena	« Chianti » (da pasto comune)	Limpido - Rosso rubino Asciutto - Frizzantino Leggermente profum. - Leggerm. tannico .	0,9946	10,52
25	82	Manara e Ripari S. Paolo - Imp.	« Barbera »	Limpido - Rosso rubino - Asciutto - Vinoso - Fresco - Leggermente tannico	0,9945	11,95
26	73	F.lli Bracci - Siena	Toscano (da pasto comune basso)	Limpido - Rosso rubino - Asciutto - Sapido Vinoso	0,9939	11,14
27	87	A. de Vecchi e C. Imp. S. Paolo (venduto come ital.)	— (da pasto comune basso)	Limpido - Rosso rubino Asciutto - Vinoso - Tannico	0,9955	12,32
28	71	Giovanni Contratto Canelli	« Barbera » (da pasto buono)	Limpido - Rosso granato - Asciutto - Leggermente tannico - Caldo - Poco profum.	0,9925	13,06
29	77	Cocito Irmao e C. Imp. S. Paolo	« Grignolino » (da pasto buono)	Brillante - Rosso rubino - Leggermente tannico - Leggermente profumato	0,9931	12,78
30	78	id.	« Barbera » (da pasto buono)	Limpidissimo - Rosso rubino carico - Asciutto - Caldo - Frizzantino - Legg. prof. e tannico	0,9928	13,53
31	79	id.	« Tinturier di Piemonte » (da pasto buono)	Limpido - Rosso granato a schiuma rossa - Fresco - Asciutto - Vinoso intenso astringente	0,9960	12,41
32	81	Manara e Ripari S. Paolo	« Grignolino » (da pasto buono)	Limpido - Rosso rubino asciutto - Vinoso - Fresco - Frizzantino .	0,9934	12,32
33	83	Societá Commerciale Genova	« Barbera fino » (da pasto buono)	Limpido - Rosso granato asciutto - Leggermente profumato e tannico	0,9955	11,95

Alcool in peso 0|0 gr.	Acidità totale 0|00	Estratto secco 0|00	Ceneri 0|00	Glicerina 0|00	Tannino 0|00	Zuccheri riduttori 0|00	Acido salicilico	Gessatura	Salatura	OSSERVAZIONI
10,86	6,82	29,908	3,404	6,906	2,4824	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	Bordolese L. 78 senza dazio
8,48	6,37	20,21	1,848	5,038	1,8462	—	»	»	»	12 fiaschi da litro L. 12.00 bordo Livorno
9,65	6,52	23,084	1,964	6,201	1,9952	—	»	»	»	L. 2.50 al litro
8,98	7,20	21,004	2,144	5,666	1,9824	—	»	»	»	Bordolese L. 80.00 senza dazio
9,94	7,50	27,18	2,960	6,254	1,6212	—	»	»	»	Bordolese litri 195 L. 165 a 180 dazio compreso
10,55	6,82	24,796	2,080	7,126	2,2447	—	»	»	»	Bordolese L. 92
10,32	6,00	23,484	2,384	5,988	2,0284	—	»	»	»	Bordolese L. 333 - litri 200
10,94	6,75	24,46	2,144	6,658	1,5796	—	»	»	»	Bordolese di litri 200 L. 283
10,02	6,52	28,82	2,308	5,710	3,575	—	»	»	»	Per un ettolitro L. 163
9,94	6,75	21,08	1,98	6,838	1,5796	—	»	»	»	L. 2.50 al litro
9,65	7,87	27,956	2,244	6,602	2,5367	—	»	»	»	Bordolese di litri 195 L. 95.

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
34	85	Società Commerciale Genova	« Squinzano » (vino da pasto buono)	Limpido - Rosso granato intenso - Asciutto Astringente intensamente vinoso. . . .	0,9978	12,41
35	2	Cambogi e Muratori Lucca	« Chianti » (da pasto comune)	Limpido - Rosso rubino asciutto - Vinoso - Leggermente tannico . .	0,9945	11,77

VINI POR

Vini

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
36	16	Almeida e Nagueira S. Paolo	« Superior vinho » de Mesa Collares (vino da pasto comune buono)	Cerasuolo carico - Limpido asciutto - Leggermente profumato .	0,9908	13,16
37	31	Lavra de José Antunes dos Santos de Cintre	« Vinho puro Collares tinto » id.	Rosso rubino tendente al giallognolo - Leggermente profumato - Limpido - Fresco - Asciutto.	0,9934	12,05
38	86	Compagnia Portogueza Vinicola do Porto	« Vinho verde de Lavrador » id.	Rosso granato - Limpido - Asciutto - Sapido - Frizzantino - Vinoso	0,9963	9,66
39	8	Pereira da Costa e Irmao di Villanova Gaja	« Vinho verde Portoghese » (vino da pasto comune)	Rosso granato - Limpido - Asciutto - Leggermente - Tannico - Vinoso	0,9962	10,35
40	9	id.	« Vinho Virgem Portoghese » id.	Rosso granato - Limpido - Asciutto - Leggermente tannico - Vinoso	0,9961	11,23
41	12	Almeida e Nagueira San Paulo	« Superior vinho de Mesa Virgem » id.	Rosso granato - Limpido - Amabile - Vinoso - Leggermente tannico	0,9994	13,44
42	13	id.	« Vinho verde de Guimaraes » id.	Rosso rubino - Limpido - Asciutto - Vinoso - Sapido - Leggermente tannico . .	0,9967	9,23
43	14	id.	« Especial vinho de Mesa » id.	Cerasuolo carico - Limpido - Asciutto - Vinoso	0,9937	11,77

Alcool in peso 0|0 gr.	Acidità totale 0|00	Estratto secco 0|00	Ceneri 0|00	Glicerina 0|00	Tannino 0|00	Zuccheri riduttori 0|00	Acido salicilico	Gessatura	Salatura	OSSERVAZIONI
10,02	6,37	24,56	2,226	7,528	3,4918	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	Bordolese di litri 195 L. 85 senza dazio
9,50	6,75	25,36	2,26	8,038	2,2973	—	»	»	»	Bord. di litri 190 L. 90 pagamento a 4 mesi

TOGHESI

rossi

10,63	5,62	21,288	1,96	7,014	1,1847	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	12 bottiglie senza vetro a domic. L. 16
9,72	5,62	23,116	2,416	5,318	1,372	—	»	»	»	12 bottiglie senza vetro rese a domicilio L. 16
7,67	7,87	21,84	1,844	6,690	1,8285	—	»	»	»	L. 4 il litro a domicilio
8,33	7,87	24,760	2,228	6,750	2,3694	—	»	»	»	Litri 100 L. 51.50
9,06	5,77	25,760	2,452	6,880	2,0992	—	»	»	»	Litri 100 L. 51.50
10,86	6,37	41,412	3,032	6,664	2,2457	8,424	»	»	»	12 bottiglie a domicilio senza vetro L. 14.00
7,42	8,25	23,00	1,920	5,243	2,2239	—	»	»	»	12 bottiglie senza vetro a domicilio L. 15 00
9,50	5,70	23,632	2,012	6,124	1,3302	—	»	»	»	12 bottiglie senza vetro L. 16,60

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
44	15	Almeida e Nagueira San Paulo	« Especial vinho de Mesa Clarete » id.	Cerasuolo carico - Limpido - Fresco asciutto - Vinoso	0,9930	12,50
45	17	id.	« Vino Maduro Valenciano » id.	Rosso rubino - Limpido Asciutto - Vinoso . .	0,9961	11,68
46	29	Josè Comes da Silva e Filhos Collares	« Vino Collares » (vino da pasto comune)	Rosso rubino - Limpido Asciutto - Fresco - Vinoso	0,9941	11,14
47	33	Lavra de José Antunes dos Santos di Cintra	« Vinho puro Collares tinto » id.	Rosso rubino - Limpido Asciutto - Fresco - Vinoso	0,9943	11,95
48	61	Moraes e Picchiello S. Paulo	« Vino Portoghese Collares » id.	Rosso rubino - Limpido Asciutto - Sapido - Vinoso.	0,9942	11,77
49	62	id.	« Vino Portoghese Alvarolhao » id.	Cerasuolo - Limpido - Asciutto - Sapido - Vinoso	0,9941	11,50
50	21	Almeida e Nagueira S. Paolo	« Vino de Mesa trasmont. » (com. basso)	Spunto incipiente . .	1,0005	13,63

Vini

51	19	Almeida e Nagueira S. Paolo	« Vinho branco Velho » (vino da pesce fino)	Giallo paglierino - Limpido - Asciutto - Fresco - Sapido - Profumato	0,9922	13,06
52	32	Lavra de José Antunes dos Santos di Cintra	« Vinho puro Collares bianco » (vino da pesce fino)	Giallo paglierino - Limpido - Asciutto - Sapido - Aromatico - Profumato	0,9910	12,23
53	30	id.	id. (da pasto buono)	Giallo paglierino - Limpido - Asciutto - Sapido - Leggermente profumato	0,9945	8,73
54	50	A. Calem e Filho Porto	« Vinho do Porto Reserva » (Liquoroso da dessert ottimo)	Giallo oro - Dolce - Limpido con profumo gradevole - Vell. - Caldo - Gusto di passito . .	1,0093	21,96
55	51	Manuel da Costa Oliviora - Porto	« Vinho do Porto Mathusalem » (Liquoroso da dessert)	Giallo oro - Limpido - Dolce - Profumo gradevole - Vellutato - Alcoolico - Gusto di passito	1,0079	22,26

Alcool in peso 0/0 gr.	Acidità totale 0/00	Estratto secco 0/00	Ceneri 0/00	Glicerina 0/00	Tannino 0/00	Zuccheri riduttori 0/00	Acido salicilico	Gessatura	Salatura	OSSERVAZIONI
10,10	6,00	23,54	1,984	6,246	1,5796	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	12 bottiglie senza vetro a domicilio L. 16.60
9,42	5,85	26,032	2,692	6,200	2,8475	—	»	»	»	12 bottiglie senza vetro a domicilio L. 23.30.
8,98	5,85	21,20	2,064	6,360	1,1847	—	»	»	»	12 bottiglie senza vetro L. 30
9,65	5,62	23,36	2,200	6,80	1,7884	—	»	»	»	12 bottiglie Rs. 9/600
9,50	6,00	24,80	2,280	6,728	1,4758	—	»	»	»	12 bottiglie senza vetro L 20.00
9,28	6,05	23,82	2,136	7,276	1,2471	—	»	»	»	id.
11,01	6,90	43,632	2,432	7,400	0,8937	—	»	»	»	12 bottiglie senza vetro L. 25.30.

ianchi

10,55	5,70	24,040	1,920	6,824	0,3949	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	12 bottiglie senza vetro L. 28.30
9,87	6,75	16,232	1,42	6,588	0,3048	—	»	»	»	12 bott. Rs. 9/600
7,02	6,15	13,144	1,224	5.220	0,3553	—	»	»	»	12 bott. Rs. 9/000
17,90	3,75	90,64	1,644	6,728	0,3048	62,242	»	»	»	12 bottiglie L. 40
18,15	3,97	87,90	2,232	6,542	0,3736	55,042	»	»	»	12 bottiglie L. 49

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
56	52	Adriano Ramos Pinto Porto	« Vinho do Porto Adriano » (Liquoroso da dessert)	Giallo oro - Brillante - Dolce - Profumato - Vellutato - Alcoolico - Gusto di passito.	1,0092	22,55
57	53	A. A. Calem e Figlio Porto	« Vino do Porto Olga » id.	Giallo oro - Limpido dolce - Profumo gradevole - Alcoolico - Vellutato - Gusto di passito	1,0083	20,05
58	54	A. Monteiro di Casto	« Vinho do Porto Adriano » (Liquoroso da dessert ottimo)	Giallo oro - Limpido dolce - Profumo gradevole - Alcoolico - Vellutato - Gusto di passito	1,0070	21,96
59	55	Arromariz e Filhos di Porto	« Vino do Porto S. Antonio » id.	id id.	1,0053	18,04
60	56	A. Pinto dos Santos junior e C. - Porto	« Vino do Porto Montebello » id.	id. id. con gusto di passito spiccato.	1,0215	21,46
61	20	Almeida e Nagueira S. Paolo	« Vinho branco Lisboa » (buono)	Giallo oro - Velato - Odore e sapore di passito - Amabile . . .	0,9972	13,63
62	18	id.	« Vinho do Sobremesa Maduro 1893 » (da dessert)	Spunto. . . . . . . ammalato	0,9993	17,84

VIN

Vin

63	6	Société Bordelaise Bordeaux	« Monteferrant Bordeaux » (da pasto comune)	Cerasuolo - Limpido - Asciutto - Sapido - Leggermente profumato .	0,9964	10,70
64	36	Moraes e Picchiello S. Paulo	id.	Rosso rubino - Limpido - Asciutto - Vinoso - Leggermente tannico	0,9963	11,32
65	38	id.	« Bordeaux Medoc » id.	id. id.	0,9948	12,14
66	43	C. H. Delaunay Bordeaux	« Côtes Superieures » (da pasto comune)	Rosso rubino - Limpido - Asciutto - Vinoso .	0,9970	9,91

Alcool in peso 0/0 gr.	Acidità totale 0/00	Estratto secco 0/00	Ceneri 0/00	Glicerina 0/00	Tannino 0/00	Zuccheri riduttori 0/00	Acido salicilico	Gessatura	Salatura	OSSERVAZIONI
.8,40	3,90	92,10	2,352	7,476	0,3724	60,060	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	
.6,32	3,92	83,30	1,952	6,94	0,3742	52,246	»	»	»	12 bottiglie L. 37
17,90	3,97	84,80	1,632	6,428	0,3642	52,246	»	»	»	12 bottiglie L. 49
14,65	3,95	70,30	1,716	6,246	0,3700	42,264	»	»	»	12 bottiglie L. 37
.7,49	3,97	121,20	1,694	6,482	0,5819	89,656	»	»	»	12 bottiglie L. 40
1,01	5,25	37,22	2,480	6,485	0,7274	9,242	»	»	»	12 bottiglie L. 23.30
4,17	8,32	53,920	1,944	7,828	0,5404	15,222	»	»	»	12 bottiglie L. 26.65

RANCESI

ssi

3,62	6,37	28,536	2,056	6,748	1,5173	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	La bordolese L. 70
),13	6,22	27,92	2,396	6,408	2,4318	—	»	»	»	12 bottiglie L. 22.50
),80	6,15	28,692	2,652	6,824	2,0577	—	»	»	»	12 bottiglie L. 16
7,98	6,37	25,224	2,560	5,486	1,7043	—	»	»	»	12 bottiglie L. 15

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
67	44	C. H. Delaunay Bordeaux	« Medoc » id.	Rosso rubino - Limpido Asciutto - Fresco - Leggermente tannico - Vinoso	0,9946	11,33
68	45	id.	« Listrac » id.	Rosso rubino - Limpido - Asciutto - Vinoso - Sapido	0,9972	10,0
69	49	Moraes e Picchiello S. Paulo	« Sormont » id.	Rosso rubino - Limpido - Asciutto - Vinoso - sapido - Leggermente tannico	0,9951	12,14
70	37	id.	« Bordeaux S. Julien » (comune da pasto basso)	Cerasuolo - Limpido - Asciutto - Spunto incipiente	0,9968	10,52
71	46	C. H. Delaunay Bordeaux	« Chateaux Pavie » (da pasto buono)	Rosso rubino con orlo giallognolo - Limpido - Fresco - Legg. profumato e legg. tannico	0,9957	10,52

Vi

72	47	C. H. Delaunay Bordeaux	« Barsac » da pasto comune)	Giallo paglierino - Brillante - Fresco - Sapido - Leggermente profumato - Odore di anidride solforosa . .	1,0040	10,4
73	48	id.	« Graves » id.	Giallo paglierino - Brillante - Asciutto - Sapido - Acidetto - Legg. profumato	0,9970	9,7

VIN

Vi

74	3	Carlo Savorgnan Trieste	« Larissa » (da taglio)	Rosso rubino - Limpido - Asciutto - Leggermente tannico - Odore e sapore di muffa . .	0,9920	13,5
75	4	A. Boccardo e C. Genova	« Boccavan » id.	Rosso granato - Limpido - Asciutto - Tannico - Intens. vinoso	0,9967	14,2
76	5	Pio Moro fu Tommaso Genova	« di S. Maura » id.	Rosso granato - Limpido - Asciutto - Tannico - Vinoso . . .	0,9935	13,7

Alcool in peso 0|0 gr.	Acidità totale 0|00	Estratto secco 0|00	Ceneri 0|00	Glicerina 0|00	Tannino 0|00	Zuccheri riduttori 0|00	Acido salicilico	Gessatura	Salatura	OSSERVAZIONI
9,06	6,30	23,144	2,043	5,844	1,5173	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	12 bottiglie L. 16.65
8,05	6,82	29,70	2,422	5,592	1,4757	—	»	»	»	12 bottiglie L. 21.65
9,80	6,00	28,46	2,540	6,362	1,9330	—	»	»	»	12 bottiglie L. 20
8,48	6,75	29,084	2,352	5,800	1,7459	—	»	»	»	12 bottiglie L. 22.50
8,48	6,37	27,024	2,256	5,624	1,2886	—	»	»	»	12 bottiglie L. 25
ianchi										
8,41	7,20	42,20	1,842	5,562	0,3533	14,242	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	12 bottiglie L. 20
7,87	8,25	27,152	1,888	5,284	0,3553	—	»	»	»	12 bottiglie L. 16.65
-RECI										
ossi										
10,94	5.10	20,152	2,432	6,728	2,0992	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	La bordolese L. 70
11,48	6,15	37,84	3,54	7,212	4,3856	—	»	»	»	La bordolese L. 80
11,09	5,85	24,972	2,220	7,211	3,3879	—	»	»	»	La bordolese L. 75

N. d' ordine	N. del campione	PRODUTTORE e luogo di produzione	Tipo del vino	Caratteri organolettici	Peso specifico	Alcool in volume 0/0
77	70	F.lli Puglisi e Carbone - S. Paulo	« di S. Maura »	Rosso granato - Limpido - Asciutto - Sapido - Vinoso - Tannico	0,9942	13,16
78	84	Soc. Commerciale Genova	id.	Rosso granato - Limpido - Asciutto - Vinoso - Tannico . . .	0,9934	13,72

VINI D

79	75	Bodegas Franco Espanolas di Logrono (Rioja)	« Claret » (da pasto buono)	Cerasuolo - Limpidissimo - Asciutto - Fresco - Vinoso - Profum.	0,9950	11,95
80	76	id.	« Diamante » (da pasto fino)	Giallo citrino - Brillante - Profumo delicato - Fresco - Sapido - Armonico . .	0,9973	11,77

VINI BRA

81	7	Stato di Rio Grande do Sud - Colonie che attorniano P.to Allegre	(da pasto basso)	Rosso rubino - Velato - Asciutto - Odore di fragola - Gusti di foxé o volpino	0,9945	10,26
82	26	Tolle e C. (Stato S. Paolo) Vergea	id.	Rosato velato - Asciutto - Agretto - Odore di frutta - Foxé o Volpino	0,9970	7,18
83	27	Tolle e C. - S. Paulo	id.	Cerasuolo - Velato - Asciutto - Vinoso . .	0,9917	11,59
84	80	Antonio Agù Osasco (Brasile)	(comune da pasto basso)	Cerasuolo - Limpido - Asciutto - Agretto - Foxé o Volpino. . .	0,9996	6,94

VINI COMUN

85	22	Massimiliano Chiasso S. Carlos do Pinhal	(comune da pasto	Rosso rubino - Limpido - Asciutto - Vinoso - Fresco - legg. tann.	0,9948	12,05
86	23	id.	id. basso	Rosso rubino - Limpido - Asciutto - Leggermente tannico - Spunto incipiente	0,9929	12,97
87	24	Giovanni Comparato S. Paulo	id.	Rosso rubino carico - Limpido - Asciutto - Vinoso - Sapore di tela - Leggerm. tannico .	0,9955	12,88

Alcool in peso 0/0 gr.	Acidità totale 0/00	Estratto secco 0/00	Ceneri 0/00	Glicerina 0/00	Tannino 0/00	Zuccheri riduttori 0/00	Acido salicilico	Gessatura	Salatura	OSSERVAZIONI
0,63	7,12	25,48	2,28	7,124	2,6189	—	Asseute	— 2 ‰	— 1 ‰	La bordolese senza dazio L. 70
1,09	6,37	25,792	2,336	6,942	2,8891	—	»	»	»	La bordolese senza dazio L. 68
PAGNA										
9,65	5,47	24,588	2,60	7,816	1,7884	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	12 bottiglie L. 36.65
9,50	5,32	31,92	2,376	6,460	0,3224	--	»	»	»	12 bottiglie L. 40
ILIANI										
8,26	6,15	20,64	2,184	6,208	0,9561	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	L. 47 l' Ettolitro
5,76	8,62	13,040	2,720	6,690	0,4780	—	»	»	»	Al minuto L. 1.70 il litro.
9,35	6,15	16,57	1,896	6,330	0,7066	--	»	»	»	L. 2 al litro
5,57	9,82	21,94	1,900	3,540	0,7066	—	»	»	»	L' Ett. staz. Osasco L. 83.35
ENZA NOME										
9.72	6,52	24,26	2,024	4,618	2,5358	—	Assente	— 2 ‰	— 1 ‰	Al minuto L. 2.45 al litro - Vendesi come vino italiano
10,48	7,80	20,122	2,424	5,160	2,7228	—	»	»	»	Al minuto L. 2.15 al litro - Vendesi come vino italiano
10,40	6,80	29,528	2,844	6,930	3,0554	—	»	»	»	Al minuto L. 2.15 al litro

A. PARROZZANI

Sulla conoscenza dei semi di Salvia nilotica

Nella Colonia Eritrea vivono spontanee o coltivate molte piante che producono semi oleosi, dei quali alcuni sono usati dagli indigeni come alimento o per estrarre olio, ed altri come medicinale.

Molte notizie circa l'uso attuale dei detti semi, più interessanti della Colonia, il contenuto di essi in grassi e le costanti fisicochimiche di questi sono state date dal Dott. Suzzi (1). Egli fa anche rilevare come alcuni di questi semi, non ancora usciti dall'ambiente indigeno, potrebbero avere utili applicazioni specialmente per gli olii, alcuni dei quali, e per il colore e per il gusto, non sono inferiori a quelli che oggi sostituiscono l'olio di olivo; altri sarebbero ottimi per uso industriale, così per la fabbricazione delle vernici, come per quella dei saponi, ed inoltre, che i residui dell'estrazione dell'olio potrebbero in molti casi fornire ottimi panelli.

È stato perciò creduto utile studiare la composizione chimica dei semi di *Salvia nilotica*, pianta molto diffusa sull'altipiano della Colonia Eritrea, e che produce semi della grandezza di quelli di Canape, venati su fondo color cenerognolo; ed usati dagli indigeni come alimento.

(1) *Rend. VI. Congr. di Chim. applicata,* Vol. IV.

Ricerche qualitative.

Sostanze proteiche: la farina sgrassata fu estratta ripetutamente con soluzione di cloruro sodico al 10 $^0/_0$, si filtrò ed il filtrato sottoposto alla dialisi; dopo alcuni giorni il contenuto del dializzatore rimase privo di cloruro sodico, mentre parte delle sostanze proteiche, le globuline, erano precipitate; si filtrò:

α) il precipitato lavato con acqua, fu sciolto di nuovo in soluzione di cloruro sodico al 10 $^0/_0$; questa soluzione aggiunta di altro cloruro sodico fino a saturazione, non dette precipitato ciò fa ritenere che delle globuline, quella insolubile in soluzione satura di detto sale, la miosina, non è contenuta nei semi, nei quali si trova perciò solo la globulina solubile in soluzione concentrata di cloruro sodico, la Vitellina.

β) Una porzione del filtrato dalle globuline, precipitate per dialisi, non dà precipitato, nè se saturato per $\frac{2}{3}$ con solfato di ammonio, nè se acidificato con acido cloridrico diluito. Ciò esclude la presenza delle *albumine* propriamente dette.

Un' altra porzione del filtrato, concentrata, dà precipitato per aggiunta di alcool assoluto, ferrocianuro, acido fosfowolframico; ciò indica la presenza di *proteosi*, sostanze albuminoidi caratteristiche per la loro solubilità in acqua, anche all'ebollizione, e perchè precipitano solo con i detti reattivi.

Nucleine: queste sostanze albuminoidi del gruppo dei proteidi sono contenute nei semi di Salvia, perchè il residuo della digestione con pepsina, della farina sgrassata, lavato più volte con etere-alcool. contiene ancora molte sostanze azotate indigerite.

Basi organiche: la farina finamente triturata, sgrassata, fu estratta con acqua a 70°. La soluzione acquosa

dopo trattamento con acetato di piombo e separazione del piombo con acido solforico, dette precipitato con acido fosfowolpamico.

Lecitina: l' estratto etereo dei semi dà ceneri che contengono fosforo.

Fitosterina: il grasso fu saponificato, col metodo Kossel ed Obermüller, in soluzione eterea per mezzo dell' alcoolato sodico. Separato il sapone formatosi per filtrazione, il filtrato fu più volte agitato con acqua, per separare il sapone restato nella soluzione eterea, la quale fu poi distillata. Il residuo disciolto in circa 10 c. c. di alcool a caldo, fu filtrato; e dette per raffreddamento, cristalli, che, per la forma ed il comportamento, concordavano con quelli della fitosterina.

La ricerca dell' *amido* e degli *zuccheri* fu negativa.

Gli *idrati di carbònio facilmente idrolizzabili, con acidi minerali diluiti* sono contenuti nei semi di Salvia, perchè la farina sgrassata, trattata più volte con soluzione di soda al 0,1 — 0,5 %, e quindi lavata con acqua fino a reazione neutra, per ebollizione con H_2SO_4 al 2 % fornì una soluzione che ridusse fortemente il liquido di Fehling.

Anchè il contenuto in *pentosani* è elevato, perchè la farina sgrassata, bollita con HCl — D 1,06 dette unaconsiderevole quantità di furfurolo.

Gli *acidi organici* furono ricercati, precipitando l' estratto acquoso della farina con acetato di piombo, il precipitato lavato con acqua fu decomposto con ac. solfidrico. Il filtrato, concentrato e saturato con acqua di calce, dette un precipitato solubile in cloruro di ammonio. Inoltre un' altra parte del filtrato, resa debolmente alcalina con ammoniaca, aggiunta di cloruro ammonico e di cloruro calcico, non dette precipitato nemmeno dopo molte ore quindi assenza di acido ossalico e tartarico. L' aggiunta invece di alcool dette un precipitato, che lavato con alcool, sciolto con acido cloridrico, dopo neutralizzazione con ammoniaca, riprecipitò per ebollizione svelando la presenza di *acido citrico.*

Nei semi di Salvia è perciò riscontrata la presenza di:

1) *Sostanze albumincidi* (vitellina e proteosi)
2) *Basi organiche*
3) *Lecitina*
4) *Fitosterina*
5) *Gliceridi*
6) *Cellulosa*
7) *Idrati di carbonio facilmente idralizzabili da acidi minerali diluiti*
8) *Acido citrico*
9) *Sostanze minerali.*

Ricerche quantitative.

La determinazione dell' azoto sotto le varie forme fu eseguita secondo gli ordinari metodi.

Nel grasso grezzo fu determinata la quantità di *lecitina*, dosando il fosforo delle ceneri dell' estratto etereo, di *filosterina* col metodo indicato nelle ricerche qualitative. Sottraendo dal contenuto di grasso grezzo quello di lecitina e filosterina, si ebbe la quantità di gliceridi ed acidi grassi.

I *pentosani* furono determinati col metodo Tollens e Krüger; la *cellulosa grezza* col metodo König. — Per la determinazione degli *acidi organici* fu titolata con acqua di barite l' acidità totale dell' estratto acquoso, preparato come per la ricerca qualitativa, e detratta dall' acidità totale quella dovuta all' acido solforico e fosforico, determinati a parte per pesata La differenza fu calcolata come acido citrico.

I risultati sono:

Azoto

Azoto totale	4,01
» proteico digeribile (Metodo Beylague)	2,47
» proteico non digerite	1,13
» non proteico (per differenza)	0,41

Composizione dei semi °/₀ di sost. secca

Sostanze albuminoidi digeribili (1)	15,53
» » indigeribili (2)	9,04
Licitine	0,46
Filosterine	0,54
Gliceridi ed acidi grassi	23,37
Cellulosa grezza	19,00
Ac. organici solubili	0,29
Ceneri	4,43
Combinazioni non determiuate	27,34
	100,00
Pentosani	15,14

∴

Delle ricerche fatte, i risultati di un certo interesse sono quelli che si riferiscono alle sostanze albuminoidi ed alle sostanze idrocarbonate.

Le sostanze albuminoidi dei semi di Salvia, solubili in cloruro sodico, risultano costituite, da quelle del gruppo delle globuline, solubili anche in soluzione satura di cloruro sodico, *le vitelline;* da quelle solubili oltre che in cloruro sodico, anche in acqua all'ebollizione e precipitabili solo da alcuni reattivi, le *proteosi*, ed inoltre da quelle del gruppo dei *proteidi* le *nucleine.*

Il contenuto in sostanze idrocarbonate dà luogo ad alcune considerazioni; se si paragona la costituzione di semi di Salvia con quella dei semi di lino, che come i primi contengono sostanze mucillaginose, caratteristiche per la proprietà di rigonfiarsi nell'acqua:

	asalvi	lino
Acqua	10,00	9,00
Sostanze proteiche	20,25 (3)	23,20
Grasso grezzo	21,93	33,60
Cellulosa grezza	17,10	7,74
Cenere	3,98	3,98
Sostanze non azotate (per diff.)	26,74	22,42
	100,00	100,00
Pensani °/₀ materia secca	15,14	7,91

(1) Azoto proteico digeribile moltiplicato per 6,25.

(2) » » indigeribile moltiplicato per 8.

(3) » » totale moltiplicato per 6,25.

risulta che delle sostanze idrocarbonate, solo la cellusosa, è contenuta in quantità molto superiore nei semi di Salvia, mentre le altre sostanze non azotate, indeterminate (mucillagini, sostanze pectiche emicellulose ecc.) mostrano poca differenza. Però se si considera che il contenuto in pentosani è nei semi di Salvia quasi doppio che nei semi di Lino, si deve ammettere che queste sostanze non azotate dei semi studiati debbono avere costituzione nettamente differente da quella dei semi di lino. Con ciò concorda il fatto del differente potere assorbente per l' acqua che hanno i semi di Salvia da quello dei semi di lino, la farina di questi assorbe 4 volte il suo peso di acqua, la farina degli altri 15 volte (1).

Perciò é stato creduto opportuno iniziare lo studio di queste sostanze idrocarbonate, di cui riferirò in altro lavoro.

In quanto agli altri costituenti i semi studiati non presentano alcuna particolarità.

*
* *

Sotto il punto di vista pratico i risultati dell' analisi fanno conoscere che $^2/_3$ dell' azoto albuminoideo è digeribile, che, come già è stato osservato, il contenuto in pentosani è elevato; considerando perciò che, come molte ricerche hanno dimostrato i pentosani sono digeriti dagli animali, si può ammettere che questi semi, dopo l' estrazione dell' olio, potrebbero fornire ottimi panelli. E ciò specialmente se si considera che l' olio dei semi di Salvia è un olio essiccativo (2) che, come quello di lino potrebbe avere estesa applicazione industriale per la preparazione delle vernici.

---

(1) Suzzi, *loco citato.*
(2) Suzzi, *loco citato.*

A. PARROZZANI

Il fosforo organico ed il rapporto fra l'azoto amidico e quello delle altre combinazioni azotate non proteiche nei semi maturi

---

Fra le molteplici sintesi, che hanno luogo nel regno vegetale, quella delle sostanze albuminoidi è stata oggetto di maggiori studî. I quali se non hanno ancora stabilito la serie delle trasformazioni per le quali l'azoto inorganico forma la complicata molecola albuminoidea, hanno dato luogo a vedute che, pur avendo un certo carattere ipotetico, stabiliscono un decorso verosimile al processo di formazione dell'albumina.

La presenza di sostanze organiche azotate non proteiche in tutte le parti della pianta, dove avviene o demolizione o formazione di sostanze albuminoidi, ha anzitutto richiamata l'attenzione degli studiosi.

La formazione di queste sostanze organiche azotate semplici, per demolizione delle sostanze albuminoidi, avviene principalmente nel processo della germinazione, inoltre nell'ulteriore sviluppo della pianta, quando in essa viene meno una condizione qualsiasi per la formazione degli albuminoidi, cioè o mancanza di idrati di carbonio o diminuzione dell'assimilazione del carbonio, ed infine nelle foglie nell'ultimo periodo vegetativo delle piante.

La presenza delle sostanze azotate organiche non proteiche in tutte le sedi di nuova formazione dell'al-

bumina ha dato luogo a due ipotesi possibili di formazione di esse, cioè per sintesi dell' azoto inorganico, e per scissione dell' albumina, formatasi direttamente da quest' ultimo. Però delle due ipotesi la prima, la formazione sintetica, è stata resa verosimile dalle ricerche di Kellner (1), Hornberger e Raumer (2), Emmerling (3), confermata poi dal fatto osservato da Kinoshita (4), Suzuki (5), Godlewski (6), cioè dall'aumento di non proteina in germogli sviluppati all' oscurità in soluzione nutritiva contenente nitrati. Secondo queste ricerche può essere ammesso come verosimile che dove avviene l'assimilazione dell' azoto inorganico, i primi prodotti della sintesi sono sostanze organiche azotate semplici, che formano i termini di passaggio dall' azoto inorganico all' azoto proteico.

La sede principale di questa prima sintesi di sostanze organiche azotate si trova nelle foglie (7); sull' ulteriore trasformazione di esse in sostanze albuminoidi, il concorso di due fattori, la luce e gli idrati di carbonio, ha dato luogo a numerose ricerche.

La parte che ha la luce sulla sintesi dell' albumina non è definita, perchè, secondo alcuni, condizione necessaria per tale sintesi è la luce: Pagnoul (8), God-

(1) *Landw. Jahrbücher,* VII, suppl. 243.
(2) » » XI, 1882, p. 359.
(3) *Landw. Versuchs-Stationen,* XXXIV, 1887, p. 1.
(4) *Agrik. Jahresb.*, 1895, p. 189.
(5) *Nogakuski Coll. of Agric. Bull.*, Vol. II, p. 409, Tokio 1897.
(6) *Anzeiger der Akademie d. Wiss. in Krakau,* März 1897.
(7) Emmerling, *Landw. Vers. St.*, 1900, p. 215.
(8) *Ann. Agr.*, 1879, p. 481.
» » 1881, p. 5.
» » 1896, p. 540.

lewski (1) Suzuki (2); secondo altri le sostanze albuminoidi si formano anche in piante cresciute al buio: Hansteen (3), Kinoshita (4), Kosutany (5), Montemartini (6).

Invece tutte le esperienze, che si riferiscono all' influenza che hanno le sostanze organiche non azotate sulla sintesi delle sostanze albuminoidi, concordano nell' ammettere la dipendenza di tale sintesi dalle sostanze non azotate sia nei luoghi di ricostituzione, che in quelli di nuova formazione di albumina. Schulze (7) ha constatato che nella germinazione l' utilizzazione delle sostanze non proteiche è proporzionale al contenuto in sostanze di riserva non azotate. Inoltre l' influenza favorevole delle sostanze non azotate sulla sintesi dell' albumina fu dimostrata dai saggi di vegetazione di Kinoshita (8) e di Hansteen (9), nei quali fu osservato che in germogli, coltivati in soluzioni nutritive contenenti sostanze organiche (glicerina, alcool metilico, glucosio, asparagina) aumentava abbondantemente l' albumina, mentre diminuiva l' asparagina: ciò che non avveniva per germogli coltivati in soluzioni nutritive prive delle dette sostanze organiche.

Questa proprietà di trasformare l' azoto non proteico in proteico fu da Müller (10), in base alle sue

(1) *Loco citato,* 1897.

(2) *Coll. of. Agrik. Bull.*, Vol. III, Tokio 1897, p. 241.

(3) *Ber. d. D. Bot. Ges.*, 1896, Bd. 14, p. 362.

(4) O. Löw, *Chem. Ztg.*, 1896, 16, p. 145.

(5) *Landw. Vers. Stat.*, 48, 1897, p. 13.

(6) *Atti dell' Istituto Botanico di Pavia,* Vol. X, 1897, p. 245.

(7) SCHULZE, *Landw. Jahrb.*, IX, 1880, p. 732; XVII, 1885, p. 692. Ibidem, XVII, 1888, p. 691.

SCHULZE e FLECHSIG, *Landw. Vers. Stat.*, XXXII, 1886, p. 137.

(8) *Biedermanns Centralblatt,* 1896, p. 426.

(9) *Ber. d. D. Bot. Ges.*, 1896, Bd. 14, p. 362.

(10) *Landw. Vers. Stat.*, XXXIII, 1887, p. 311.

ricerche, attribuita agli idrati di carbonio nel momento della loro formazione. Limitando però tale ipotesi, la sintesi dell' albumina solo nel luogo dove avviene l'assimilazione, restava inesplicabile tale sintesi in organi non assimilanti, germogli etiolati, semi, radici, ecc. Emmerling (1) perciò estese tale proprietà delle sostanze non azotate a tutte quelle che sono soggette all'ossidazione fisiologica, prodotta dalla respirazione intramolecolare, per la quale, i prodotti formati possono servire come sorgente di carbonio per la formazione dell'albumina; mediante tale ipotesi è spiegabile la trasformazione dell' azoto non proteico in proteico, col concorso di sostanze non azotate, in ogni cellula capace di ossidazione fisiologica.

Chiarita con le accennate ipotesi la via e le condizioni per le quali l' azoto inorganico ed i prodotti dell' assimilazione del carbonio dànno luogo al prodotto finale dell' elaborazione dell' azoto assimilato, su una altra questione si è rivolta l' attenzione degli studiosi e cioè sulla funzione che le due forme di azoto non proteico, cioè l'azoto amidico e quello degli aminoacidi, hanno nei processi di ricostituzione e di nuova formazione dell' albumina.

Schulze (2) dimostrò che l' asparagina, la glutamina (azoto amidico in generale) è la forma nella quale si accumulano i prodotti di scissione delle sostanze albuminoidi nei germogli sviluppati all' oscurità. Müller (3) osservò lo stesso accumulo di asparagina in parti vegetali mantenute all' oscurità in connessione con la

(1) *Landw. Vers. St.*, LIV, 1900, p. 231.

(2) Schulze e Kisser, *Landw. Vers. St.*, 36, 1889, p. 1; *Ztschr. f. phys. Chem.* 24, (1898), p. 60-73.

(3) *Landw. Vers. St.*, 33, 1887, p. 311.

pianta madre, e Kosutany (1) e Suzuki (2) constatarono lo stesso accumulo nelle piante durante la notte.

Di questa prevalenza dell' asparagina fra i prodotti di scissione delle sostanze albuminoidi varie spiegazioni furono date e di esse la più verosimile è l' ipotesi di Schulze (3), secondo la quale: „ i prodotti di scissione delle sostanze albuminoidi nel ricambio vegetale sarebbero, ancora ulteriormente decomposti e dai residui formati sotto l' azione di sostanze senza azoto si forma per un processo sintetico l' asparagina „.

Infatti le esperienze di Schulze e Merlis (4) dimostrarono nella germinazione la sintesi dell' asparagina a spese delle altre combinazioni azotate.

Nel processo della formazione di nuova albumina è stato molto studiato il problema se l' azoto amidico o quello degli aminoacidi è il primo prodotto della sintesi. Però, per quanto la presenza dell' asparagina e glutamina sia stata constatata in tutte le parti dei vegetali, sia separando le dette sostanze in cristalli, sia determinandone la quantità con metodi indiretti, il problema della natura delle combinazioni azotate primarie, formantisi per sintesi dall' azoto inorganico, non è risoluto.

Concordanti sono invece i risultati avuti dai vari autori sulla variazione che subisce l' azoto amidico relativamente a quello degli aminoacidi durante il periodo vegetativo delle piante. Emmerling (5) osservò che il rapporto fra l' azoto amidico e quello degli aminoacidi, nei diversi periodi vegetativi della *Vicia Faba*, dimi

(1) *Landw. Vers. St.*, 48, 1897, p. 13.

(2) *Loco citato.*

(3) *Landw. Jahrb.* 17, 1808, p. 708.

(4) *Ztschr. f. physiol. Chemie*, 24, 1898, p. 60-72.

(5) *Landw. Vers. St.*, 1887, p. 68.

nuisce nelle foglie durante il loro sviluppo massimo, poi aumenta durante l' appassimento autunnale, mentre nei semi questo rapporto aumenta con la maturazione.

Per spiegare tale aumento durante la maturazione dei semi l' autore considerò due ipotesi: secondo una, nei semi per azione dell' NH_3 si formerebbero le amidi dagli aminoacidi, ed infatti Emmerling osservò nei semi e nella pianta durante la maturazione un consumo di NH_3; secondo l' altra ipotesi, già data da Schulze (1), i gruppi amidici sarebbero più lentamente consumati, per la nuova formazione dell' albumina, che gli aminoacidi. Anche Prianischnikow (2) dimostrò la presenza di amidogruppi in tutte le parti della pianta ed il relativo accumulo di essi durante la maturazione dei semi.

Risulta dunque dalle ricerche fatte che l' azoto amidico e quello degli aminoacidi non hanno l' identico ufficio nel processo di trasformazione delle sostanze albuminoidi.

Nella sintesi delle sostanze albuminoidi nei vegetali un elemento, il fosforo, ha un ufficio importante. Boussingault (3), Mayer (4), Corenwinder (5), Berthelot e Andrè (6), Andrè (7) osservarono la relazione costante fra fosforo ed azoto. Tuttavia la spiegazione di tale funzione del fosforo non è ancora sicuramente data, però risulta da molte ricerche un ufficio speciale del fosforo organico, in quanto che la demolizione delle sostanze albuminoidi nella germinazione procede paral-

---

(1) *Landw. Jahresb.*, IX (1860), p. 717.

(2) *Landw. Vers. Stat.*, 45, 1895, p. 247.

(3) Economie rurale considerée dans ses sapports avec la chimie, la physique et la météorologie, 1850, II.

(4) *Ann. der Chemie und Pharmacie*, CI, p. 129.

(5) *Ann. der Chem. und Physique*, 3 St. LX, (1860), p. 105.

(6) C. R. 1888, T. CVI, p. 711.

(7) C. R. 1904, T. CXII, II, p. 805.

lelamente a quella del fosforo organico, e la ricostituzione, come la formazione di nuove sostanze albuminoidi, procede lo stesso con quella del fosforo organico. Infatti Andrè (1), Leonida Iwanow (2) constatarono nella germinazione l'aumento del fosforo organico.

Gabriella Balicka (3) osservò che se si coltiva una pianta povera in fosforo in una soluzione nutritiva contenenti fosfati si ha rapido assorbimento di questi e trasformazione in combinazioni organiche. Inoltre, durante la maturazione dei semi, la stessa Gabriella Balicka, come Amtor (4), notarono una energica trasformazione di fosfati minerali in combinazioni organiche. Infine nei semi maturi (5) noi abbiamo già avuta occasione di constatare una relazione costante fra fosforo organico, sotto forma di acido fosforico di Posternak e l'azoto proteico.

Considerando la relazione fra fosforo organico e le trasformazioni delle sostanze albuminoidi nei vegetali, si è creduto opportuno di *osservare se, dopo la completa evoluzione del fosforo e dell'azoto nella pianta, esista nei semi qualche relazione fra il fosforo organico ed il rapporto fra l'azoto amidico e quello delle altre combinazioni azotate non proteiche* — rapporto, che, come già è stato ricordato, varia diversamente nelle foglie e nei semi, nei quali aumenta durante la maturazione.

Le ricerche furono eseguite sui semi di mais, giunti a completa maturazione e provenienti da piante diversamente concimate. I risultati sono i seguenti:

(1) *Compt. Rend.* 901, p. 1.
(2) *Jahresb. agric. Chem.*, 902, p. 147.
(3) *Chem. Centr. Blatt.*, 1907, Bd. 1.
(4) *Zeit. f. phys. Chemie*, IX, p. 138, (1885).
(5) Parrozzani A., *Staz. Agr. It*, 1908.

Parcella	Concimazione Q.li per Ett.	Concime	AZOTO — Per 100 di semi seccati a 100 — Azoto totale	Azoto proteico	Azoto non proteico	AZOTO — Nell' estratto alcoolico 0/0 di semi seccati a 100 — Azoto non proteico	Azoto amidico	Azoto delle altre combinazioni (amino-acidi)	FOSFORO — Fosforo totale	Fosforo dell' acido fosforico di Posternak	Fosforo nucleinico	Fosforo lecitinico	Azoto amidico 0/0 di N delle altre combinazioni
1	200	Perfosfato min.	1,97	1,65	0,32	0,250	0,065	0,185	0,954	0,691	0,16	0,032	35
2	400	Idem	1,83	1,67	0,16	0,120	0,038	0,082	1,117	0,848	0,15	0,048	49
3	1200	Idem	1,84	1,73	0,11	0,090	0,060	0,060	1,344	1,070	0,16	0,050	50
4	200	Nitrato sodico	1,82	1,68	0,14	0,133	0,050	0,083	0,720	0,401	0,22	0,035	60
5	800	Idem	1,87	1,71	0,16	0,140	0,058	0,082	0,761	0,459	0,21	0,040	70
6	200	Solfato ammon.	1,72	1,49	0,23	0,211	0,061	0,151	0,730	0,421	0,19	0,025	40
7	800	Idem	1,80	1,60	0,20	0,180	0,065	0,115	0,753	0,450	0,20	0,030	53
8	200	Solfato potassico	1,64	1,88	0,26	0,241	0,056	0,185	0,740	0,454	0,16	0,021	30
9	800	Idem	1,60	1,82	0,28	0,263	0,071	1,192	0,720	0,470	0,17	0,026	36
10	200	Cloruro potassico	1,58	1,28	0,30	0,233	0,080	0,203	0,715	0,394	0,26	0,018	39
11	800	Idem	1,57	1,25	0,32	0,310	0,096	0,214	0,721	0,415	0,20	0,031	44

Parcella	Fosforo organico 0[0 di Ph totale. dell'acido fosforico di Posternak	delle nucleine	delle lecitine	N. amidico 0[0 di N degli aminoacidi
1	72	16	3,3	35
2	75	13	3,4	49
3	81	11	3,7	50
4	55	30	4,8	60
5	60	29	5,2	70
6	57	26	3,4	40
7	59	26	3,9	53
8	61	21	2,8	30
9	65	23	3,6	36
10	55	36	2,5	39
11	57	27	4,2	44

Dai risultati dell'analisi si rileva anzitutto il noto rapporto fra fosforo ed azoto proteico.

Per rispondere al quesito propostoci nel presente lavoro: se si paragona il contenuto dei semi in azoto amidico al contenuto in fosforo non risulta una relazione costante, perchè mentre per alcuni semi (parcella (1, 2, 3, 8, 9) l'aumento del fosforo corrisponde ad una diminuzione dell'azoto amidico, per altri (parcella 4, 5, 6, 7, 10, 11) avviene l'inverso.

Invece se si stabilisce il paragone fra fosforo ed

azoto amidico, calcolato per 100 di azoto delle altre combinazioni non proteiche, risulta costantemente che l' aumento del fosforo segue quello dell' azoto amidico, (fatta eccezione dei semi della parcella 9). Inoltre se si riporta il fosforo organico, delle tre forme determinate, a 100 di fosforo totale, la predetta relazione risulta più evidente in generale, e si manifesta specialmente per l' acido fosforico di Posternak, come pure, se non in modo altrettanto netto, anche per il fosforo lecitinico, mentre quello delle nucleine subisce variazioni incostanti.

Dalle presenti ricerche risulta dunque una relazione costante fra il fosforo organico (fosforo dell' acido fosforico di Posternak, e lecitinico) ed il rapporto fra l' azoto amidico e quello delle altre combinazioni azotate.

Volendo dare una probabile spiegazione alla relazione osservata, si possono fare due ipotesi: secondo l' una, che il fosforo sotto forma organica favorisca la formazione di gruppi amidici a spese delle altre combinazioni azotate; secondo l' altra, che il fosforo organico favorisca il consumo dell' azoto delle combinazioni azotate non amidiche, per la sintesi dell' albumina.

In riguardo alla prima ipotesi, se si considera che durante il primo periodo della germinazione (1) l' azoto amidico aumenta a spese di quello degli aminoacidi, quando cioè il fosforo organico è demolito (2), risulta la sintesi delle amidi in nessuna relazione col fosforo organico. Perciò, ammettendo la prima ipotesi si dovrebbero attribuire al fosforo organico due funzioni opposte relativamente all' azoto amidico, la cui forma-

(1) Sculze e Merlis, *loco citato.*

(2) André, *loco citato.*

zione non avrebbe nessun rapporto col fosforo organico nella germinazione, mentre sarebbe dipendente da questo nella maturazione dei semi.

Invece considerando che la sintesi del fosforo organico avviene parallelamente a quella delle sostanze albuminoidi (nella ricostituzione di queste durante lo sviluppo del seme, nella nuova formazione durante la maturazione (1)) si presenta più verosimile la seconda ipotesi, che considera l'influenza del fosforo organico sulla trasformazione delle sostanze azotate non proteiche in proteiche.

Questa ipotesi sarebbe corollario di quella di Schulze (2), secondo la quale durante la maturazione dei semi i gruppi amidici sono più lentamente consumati per la nuova formazione dell'albumina, che le altre sostanze azotate, le quali, secondo i risultati delle presenti ricerche, sarebbero tanto più soggette a consumo quanto maggiore è il fosforo organico presente.

Infine per mezzo di quale processo il fosforo, sotto forma organica, esplichi la sua funzione nella trasformazione delle sostanze azotate non proteiche in proteiche, le presenti ricerche non permettono di dedurre. Solo il fatto che l' acido fosforico di Posternak è una combinazione fosforata dell' inosite, e che la lecitina è una combinazione fosforata della glicerina, acido stearico e colina, può far pensare che queste sostanze fosforate rappresentino un termine di passaggio per il quale le sostanze organiche azotate acquistano la proprietà di potersi combinare con le azotate (specialmente con gli aminoacidi) per la sintesi delle sostanze albuminoidi.

(1) Gabriella Ballicka, *loco citato.*

(2) *Loco citato.*

METODI ANALITICI

Nei semi la determinazione di azoto totale fu fatta col metodo Kieldahl, quella dell' azoto proteico col metodo Stutzer e, per differenza, fu calcolato l' azoto non proteico.

Le determinazioni del fosforo totale e del fosforo organico delle varie forme furono eseguite come è detto in altro lavoro (Parrozzani, *St. Agr. It.*, 1908).

Per lo studio dell' azoto non proteico: un kg. di semi finamente triturati, fu estratto parecchie volte a caldo a 50° con alcool a 49°. Dalla soluzione leggermente acidificata con HCl fu distillato l' alcool, si filtrò per separare la zeina precipitata; il filtrato e le acque di lavaggio furono concentrate e quindi portate a volume (cmc. 500).

In parti aliquote della soluzione fu determinato l' azoto totale e l' azoto proteico: fu calcolato per differenza l' azoto non proteico; e col metodo Sachs fu determinato l' azoto amidico.

A. PARROZZANI

I sali di calcio dell' acido citrico

e le loro trasformazioni idrolitiche

L' acido citrico è tribasico e può formare tre serie di sali unendosi con uno, due, tre equivalenti di basi. Berthelot (1) ha dimostrato l' equivalenza dei tre idrogeni acidi, poichè nella saturazione di ognuno di essi si sviluppa sempre la stessa quantità di calore.

In soluzione acquosa la presenza di acido citrico e di diverse basi determina la formazione di uno stato di equilibrio fra l' acido, la base ed i sali che possono formarsi, equilibrio, che, in condizioni opportune, conduce alla separazione di sale solido.

I fenomeni di idrolisi hanno larga parte in questo equilibrio, determinando la separazione di sale mono- bi- e tribasico in rapporto alla loro solubilità.

Infatti a seconda che il sale, prodotto dall' idrolisi è solubile, permane l' equilibrio " omogeneo „ fra la parte idrolizzata e quella non idrolizzata; se la sua solubilità viene sorpassata, il sale, prodotto dall' idrolisi, si separa allo stato solido. Quando la soluzione viene man mano concentrata, ed i prodotti di idrolisi, che si formano, rimangono in soluzione si ottiene via via la diminuzione dell' azione di massa dell' acqua, e l' idro-

(1) *Ann. Chem. et Phys.* Série V., tome IX, pag. 5.

lisi man mano retrocede e si può avere la separazione del sale, presente primitivamente in soluzione.

Heussler (1), per l' aggiunta di un solo equivalente di ammoniaca all' acido citrico, ottenne il sale mono-ammonico per svaporamento della soluzione.

Heldt (2) cercando di preparare il sale triammonico, per evaporazione di una soluzione di acido citrico contenente un eccesso di ammoniaca, ottenne il sale diammonico. E questo ci porta a credere che il terzo idrogeno dell' acido citrico sia pochissimo jonizzato, in maniera che, aggiungendosi a ciò la scarsa jonizzazione dell' ammoniaca, il sale triammonico, a causa dell' idrolisi, non può raggiungere in soluzione la concentrazione corrispondente al suo prodotto di solubilità, e quindi non si depone allo stato solido, tanto più che la concentrazione del citrato diammonico non può oltrepassare un certo valore, perchè la soluzione è satura rispetto ad esso. Forse Heldt avrebbe ottenuto il suo scopo se avesse operato in una corrente di ammoniaca secca.

Naturalmente anche la saturazione graduale con basi alcalino-terrose, deve dar luogo a fenomeni idrolitici e si ha separazione di prodotti di idrolisi, essendo questi poco solubili. Infatti Heldt potè preparare il citrato monobaritico solo dopo aver aggiunto acido citrico in eccesso per ostacolare l' idrolisi.

Con lo stesso metodo, operando coi sali di calcio e di stronzio, Heldt non ottenne allo stato solido che i citrati bibasici.

In quanto al sale monocalcico e monostronzico tanto l' Heldt, che gli altri autori, non fanno alcun accenno.

---

(1) HEUSSLER - POGG., Ann. 38, pag. 122.

(2) *Ann. de Pharm.*, 47, pag. 157.

La neutralizzazione con potassa e soda (Heldt, loco citato) non dà luogo a fenomeni idrolitici: per la neutralizzazione di uno, due, tre idrogeni si separano per svaporamento della soluzione i rispettivi sali mono- bi- e trimetallici, per il fatto che la potassa e la soda sono basi molto dissociate, ed i tre tipi di sali non presentano nel loro caso solubilità molto diverse.

Nel presente lavoro è stato studiato il comportamento delle soluzioni dei citrati calcici per vedere l' influenza che hanno, sulla formazione di essi, la concentrazione della soluzione e la temperatura.

Nel corso delle esperienze si ebbe occasione di preparare non solo il citrato monocalcico, ma anche il bicalcico, che però ha mostrato di possedere forma cristallina e composizione diversa dal citrato bicalcico preparato dall' Heldt. Infatti, mentre questi lo descrive cristallizzato in fogliette brillanti, con due molecole di acqua di cristallizzazione, quello ottenuto nelle seguenti prove è anidro in cristalli prismatici a base quadrata.

I. — Soluzione contenente acido citrico e calce in quantità corrispondenti alla composizione del citrato monocalcico.

La prima serie di esperienze fu fatta aggiungendo ad una soluzione acquosa di acido citrico la calce spappolata in acqua, in quantità corrispondente a mezza molecola di base, per una di acido. L' aggiunta di calce fu fatta a piccole porzioni, raffreddando costantemente.

Dalle soluzioni risultanti si ottenne la separazione del sale:

1) Abbandonando a sè la soluzione in recipiente chiuso.

2) Per precipitazione completa della soluzione prodotta da aggiunta di alcool.

3) Per riscaldamento all' ebollizione, della soluzione, in apparecchio a ricadere.

4) Per precipitazione completa con alcool della soluzione filtrata dal precipitato, prodottosi per ebollizione.

I precipitati così ottenuti vennero separati per filtrazione, lavati con alcool, seccati e sottoposti all' analisi per la determinazione della calce.

Le dette precipitazioni furono eseguite con soluzioni di quattro concentrazioni diverse, contenenti acido citrico e calce corrispondenti a:

1) 3,24 % di citrato monocalcico
2) 6,57 " " "
3) 10,48 " " "
4) 66,90 " " "

I. Esperienza. — *Soluzione: 3,24 % di citrato monacalcico.*

a) La soluzione, abbandonata a sè stessa per alcuni giorni, dette luogo ad un deposito bianco, che, osservato al microscopio, si presenta in forma di aggregati di cristalli incolori e trasparenti, prismatici a base quadrata. Il prodotto, seccato sia all' aria a temperatura ordinaria, che a 100°, ha mostrato all' analisi di essere citrato bicalcico anidro.

Analisi del prodotto seccato all' aria:

	CaO % trovato	CaO % calcolato per $C_6H_6O_7Ca$
Gr. 0,8032 di sostanza diedero gr. 0,1927 di CaO	24,0	24,3

Analisi del prodotto seccato a 100°:

	trovato	calcolato
Gr. 0,9530 di sostanza diedero gr. 0,3043 di CaO	24,2	24,3

b) Il prodotto ottenuto fino a totale precipitazione con alcool è polveroso bianco, seccato a 100° ed analizzato dimostrò all' analisi essere citrato tricalcico anidro.

	CaO %	
	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_{14}Ca_3$
Gr. 0,6153 di sostanza diedero gr. 0,2043 di CaO	33,2	33,7

c) La soluzione scaldata all' ebollizione lasciò separare un precipitato, della stessa composizione del precedente.

	CaO %	
	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_{14}Ca_3$
Gr. 0,9176 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,3055 di CaO	33,3	33,7

d) Dalla soluzione, filtrata dal precipitato precedente, per aggiunta d' alcool si separò una sostanza bianca in polvere sottilissima, amorfa, che, analizzata, dimostrò contenere un tenore in calce corrispondente anche al citrato tricalcico.

	CaO %	
	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_{14}Ca_3$
Gr. 0,8570 di sostanza diedero gr. 0,2913 di CaO	34,0	»

II. Esperienza. — *Soluzione: 6,57 % di citrato monocalcico.*

a) Una parte di questa soluzione, abbandonata a sè, lasciò separare dopo qualche giorno un' abbondante precipitato bianco, che, al microscopio, dimostrò avere la stessa forma cristallina del sale ottenuto dalla prima soluzione (lettera *a*) ed all' analisi il contenuto in calce del sale bicalcico.

	CaO % trovato	CaO % calcolato per $C_6H_5O_7Ca_3$
Gr. 0,7541 di sostanza seccata all' aria diedero gr. 0,1821 di CaO	24,15	24,3
Gr. 0,8042 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,1946 di CaO	24,20	

b) Il prodotto ottenuto precipitando la soluzione con alcool è una sostanza bianca polverosa, della composizione del citrato tricalcico.

	CaO % trovato	CaO % calcolato per $C_{12}H_{10}O_{14}Ca_3$
Gr. 0,8150 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,2771 di CaO	34,0	33,7

c) Il precipitato, separatosi per ebollizione della soluzione, è anch' esso bianco amorfo e della stessa composizione.

	CaO % trovato	CaO % calcolato per $C_{12}H_{10}O_{14}Ca_3$
Gr. 0,9120 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,3027 di CaO	33,2	

d) La soluzione filtrata dal precedente precipitato, per aggiunta di alcool, lasciò separare una sostanza anche della composizione del citrato tricalcico.

	CaO %	
	trovato	calcolato per citrato tricalc.
Gr. 0,9652 di sostanza diedero gr. di CaO	33,0	33,7

III. Esperienza. — *Soluzione: 10,45 % di citrato monocalcico.*

a) La soluzione, abbandonata a sè, lasciò dopo qualche giorno separare un precipitato della stessa forma cristallina e della stessa composizione del sale separatosi nelle stesse condizioni dalla soluzione precedente, cioè del citrato bicalcico.

	CaO %	
	trovato	calcolato per citrato bicalc.
Gr. 0,9030 di sostanza diedero gr. 0,2167 di CaO . . . . ,	24,0	24,3

b) In una seconda porzione fu studiato quantitativamente l' andamento del processo: a cc. 80 della soluzione, corrispondenti a gr. 8,360 di acido citrico e gr. 1,11 di ossido di calcio, fu aggiunto alcool fino a precipitazione completa. Il precipitato, lavato con alcool fino a scomparsa della reazione acida, venne seccato a 100° e pesato. Nel liquido filtrato, unito all' alcool di lavaggio fu determinato volumetricamente l' acido citrico usando come indicatore la fenolftaleina; nel quadro seguente si riassumono i risultati dell' analisi:

Acido citrico	contenuto nella soluzione iniziale	gr.	8,360	
	rimasto nella soluzione alcoolica . .	»	4,140	4,358
	precipitato (per differenza) . . .	»	4,218	
Peso del precipitato	trovato	»	4,35	
	calcolato (in base all' acido citrico precipitato, come bicalcico) . .	»	4,21	
Ossido di calcio	% nel precipitato: trovato (gr. 0,7540 diedero gr. 0,1820 di CaO) . .	%	24,7	
	% nel precipitato: calcolato (come citrato bicalcico)	»	24,3	
	contenuto nella soluzione iniziale	gr.	1,11	
	» nel precipitato	»	1,07	
	rimasto nella soluzione alcoolica .	»	0,04	

c) La stessa quantità di soluzione fu tenuta all' ebollizione con apparecchio a ricadere per un paio d' ore. Il precipitato formatosi fu raccolto, su filtro tarato, e lavato con alcool, seccato e pesato. La soluzione filtrata, fu riunita con l' alcool di lavaggio e precipitata per successiva aggiunta di alcool come nell' esperienza precedente. I risultati dimostrano come è precipitato solo un terzo dell' acido come citrato tricalcico.

Acido citrico	contenuto nella soluzione iniziale	gr.	8,360	
	rimasto nella soluzione alcoolica .	»	5,670	8,35
	precipitato (per differenza) . . .	»	2,680	
Peso del precipitato	trovato gr. 1,44 per ebollizione della soluzione . . ; trovato gr. 1,63 per precipitazione con alcool	»	3,070	
	calcolato (come citrato tricalcico dall' acido precipitato)	»	3,170	

Ossido di calcio	% nel precipitato	trovato (prec. ottenuto per eb. della sol. gr. 0,9070 diedero gr. 0,3020 di CaO)	gr. 33,3
		(prec. ottenuto per precip. con alcool gr. 0,8122 diedero gr. 0,2680 di CaO)	» 33,0
		calcolato (come citrato tricalcico)	» 33,7
	contenuto nella soluzione iniziale.		» 1,11
	contenuto nel precipitato. . . .		» 1,017
	rimasto nella soluzione alcoolica .		» 0,093

IV. Esperienza. — *Soluzione: 66,9 % di citrato monocalcico.*

a) La soluzione rimasta a sè lascia separare subito un precipitato bianco, che di giorno in giorno aumentò in quantità. Questo precipitato al microscopio si mostrò costituito da tavole romboidali trasparenti ed all' analisi della composizione del citrato monocalcico:

	CaO % trovato	CaO % calcolato per $C_{12}H_{14}O_{14}Ca$
Gr. 1,5432 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,2083 di CaO	13,5	13,2
Gr. 1,4160 di sostanza seccata all' aria diedero gr. 0,1868 di CaO	13,2	»

b) La soluzione addizionata di alcool lasciò depositare un precipitato bianco amorfo, della composizione del citrato bicalcico.

	CaO % trovato	CaO % calcolato per bicalcico
Gr. 0,9151 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,2196 di CaO	24,0	24,7

c) La soluzione fu ottenuta a b. m. per due ore con apparecchio a ricadere, il precipitato formatosi era costituito da citrato tricalcico.

	CaO % trovato	CaO % calcolato
Gr. 0,6530 di sostanza dettero gr. 0,2161 di CaO	33,1	33,7

d) La soluzione filtrata dal precipitato precedente per aggiunta di alcool lasciò preparare anche il citrato tricalcico.

	CaO % trovato	CaO % calcolato
Gr. 0,7152 di sostanza diedero gr. 0,2388 di CaO	33,4	»

I risultati di questa prima serie di esperienze sono riassunte nella seguente tabella:

TABELLA I.

Riassunto delle esperienze fatte con acido citrico e calce corrispondenti alla composizione del citrato monocalcico.

N. dell' esperienze	Concentrazione della soluzione 0/0	Prodotto ottenuto dalla soluzione (*a*) abbandonata a sè	(*b*) per aggiunta di alcool	(*c*) per ebollizione	(*d*) per aggiunta di alcool alla soluzione filtrata dal precipitato prodotto per ebollizione
1	3,24	citrato bicalcico	citrato tricalcico	citrato tricalcico	citrato tricalcico
2	6,57	citrato bicalcico	citrato tricalcico	citrato tricalcico	citrato tricalcico
3	10,45	citrato bicalcico	*citrato bicalcico*	citrato tricalcico	citrato tricalcico
4	66,90	*citrato monocalcico*	*citrato bicalcico*	citrato tricalcico	citrato tricalcico

Dalle esperienze sopra esposte e dal loro confronto, come risulta dalla precedente tabella, si scorge nettamente come la soluzione del citrato monocalcico tende a dar luogo per idrolisi al citrato bicalcico, meno solubile (vedi colonna *a*), che si separa. Infatti solo nell' ultima esperienza, dove il citrato monocalcico si trovava in soluzione concentratissima, si ebbe separazione di citrato monocalcico.

Il citrato bicalcico, proveniente dalla detta idrolisi del monocalcico, tende a sua volta ad idrolizzarsi, dando luogo al citrato tricalcico, sia per semplice aggiunta di alcool alla soluzione (esperienze 1, 2, colonna *b*) e sia per ebollizione delle soluzioni più concentrate (esperienze 3, 4, colonna *c*).

Per spiegare come l' aggiunta di alcool o l' ebollizione determini la separazione del citrato tricalcico, si deve ammettere che in soluzione si abbia un equilibrio fra tutte le varie specie di molecole possibili, e quindi esista già un pò di citrato tricalcico, di cui l' aggiunta di alcool o l' ebollizione determina la precipitazione e quindi, per ragione di equilibrio, l' ulteriore trasformazione di citrato bicalcico in tricalcico e successiva precipitazione.

Se nelle ultime due esperienze (3, 4, colonna *b*) l' aggiunta di alcool non ha determinato la precipitazione del citrato tricalcico, si spiega ammettendo che la concentrazione elevata dell' acido citrico ha impedita l' idrolisi del citrato bicalcico e perciò, per aggiunta di alcool, si è separato quest' ultimo sale.

In ogni caso però l' ebollizione ha fatto procedere l' idrolisi in modo completo dando luogo a formazione di citrato tricalcico (colonna *c*) che, essendo solubile in parte, è stato poi precipitato ancora per aggiunta di alcool (colonna *d*).

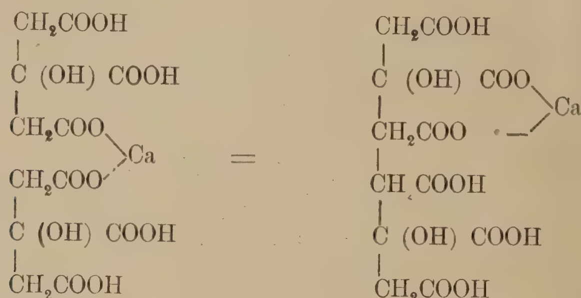
Inoltre per la terza esperienza è stato anche verificato che la separazione di citrato bicalcico, per aggiunta di alcool, e quella di citrato tricalcico, per ebollizione e poi aggiunta di alcool, sono quantitative. Infatti dalla terza esperienza (*b*) risulta:

1) Che per aggiunta di alcool alla soluzione precipita metà dell' acido citrico primitivamente in soluzione.

2) Che il peso trovato del precipitato di citrato bicalcico è uguale a quello calcolato dalla quantità di acido citrico precipitato.

3) Che la quantità di calce precipitata è uguale a quella primitivamente in soluzione.

Ciò dimostra che l' idrolisi è avvenuta secondo l' equazione:



cioè due molecole di citrato monocalcico hanno dato luogo ad una molecola di citrato bicalcico ed una di acido citrico.

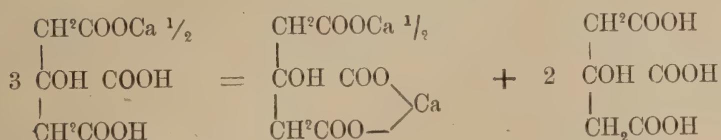
Dall' esperienza 3 (*c*) risulta invece che:

1) La quantità di acido precipitato corrisponde ad $^1/_3$ dell' acido primitivamente in soluzione.

2) Che la quantità complessiva del precipitato di citrato tricalcico, ottenuto per ebollizione della soluzione ed aggiunta di alcool, è eguale a quello calcolato dalla quantità di acido precipitato.

3) Che la quantità di calce precipitata è eguale a quella primitivamente in soluzione.

Ciò dice che l' idrolisi è avvenuta secondo l' equazione:



cioè tre molecole di citrato monocalcico hanno dato una molecola di citrato tricalcico e due di acido citrico.

Riepilogando, le esperienze sopracitate, su soluzioni di composizione corrispondente al citrato monocalcico, fanno vedere chiaramente come il citrato monocalcico in soluzione acquosa tende ad idrolizzarsi, dando luogo ad acido citrico e citrato bicalcico, e questo, se non vi è eccesso sufficiente di acido citrico, si trasforma a sua volta in tricalcico. L' idrolisi è tanto maggiore quanto maggiore è la diluizione e più elevata la temperatura anche per il fatto che, essendo il citrato tricalcico assai meno solubile a caldo, esso si deposita, eliminandosi così dalla soluzione, e quindi favorendo l' ulteriore idrolisi del bicalcico, necessaria a ripristinare l' equilibrio. Queste trasformazioni procedono in modo del tutto analogo a quanto avviene per i fosfati di calcio, ed anche quì si può dire che sempre si manifesta la tendenza delle forme più solubili (e quindi meno stabili) a passare a forme meno solubili (e quindi più stabili).

II — Soluzione contenente acido citrico e calce in quantità corrispondenti alla composizione del citrato bicalcico.

Anche per queste esperienze, sia la preparazione delle soluzioni, che la precipitazione di essa è stata eseguita come per le precedenti prove.

I precipitati ottenuti si presentano al microscopio sempre amorfi.

I. Esperienza. — *Soluzione: Citrato bicalcico °/₀ 3,53.*

I sali precipitati mostrarono all' analisi essere costituiti da citrato tricalcico:

	CaO % trovato	CaO % calcolato per citr. tricalcico anidro
a) Gr. 0,7071 del prec. (ottenuto lasciando a sé la soluzione) secc. a 100° diedero gr. 0,2340 di CaO	33,1	33,7
b) Gr. 0,8150 del prec. (ottenuto per prec. con alcool) diedero gr. 0,2713 di CaO	33,6	»
c) Gr. 0,6581 del prec. (ottenuto per ebollizione della sol.) diedero gr. 0,2230 di CaO	33,9	»
d) Gr. 0,6650 del prec. (otteuuto per precipitazione con alcool della soluzione filtrata dal precipitato precedente) dettero gr. 0,2214 di CaO	33,3	»

II. Esperienza. — *Soluzione: Citrato bicalcico °/₀ 27,83.*

a) La soluzione, abbandonata a sè, lasciò anche separare il citrato tricalcico.

	trovato	CaO % calcolato per citr. tricalcico anidro
Gr. 0,7591 di prec. seccato a 100° diedero gr. 0,2520 di CaO	33,2	33,7

b) Per queste esperienze furono usati cc. 30 della soluzione e la precipitazione con alcool fu eseguita come nella esperienza 3, *b*) in modo da poter determinare la quantità di acido rimasta nella soluzione alcoolica, e quella del precipitato, che all' analisi risultò essere costituita da citrato tricalcico; i risultati avuti sono:

Acido citrico	contenuto nella soluzione iniziale	gr. 8,350	
	rimasto nella soluzione alcoolica	» 2,76	8,35
	precipitato (per differenza)	» 5,59	
Peso del precip.	trovato	» 6,60	
	calcolato (come citrato bicalcico dalla quantità di acido precipitato	» 6,62	

		trovato	CaO % calcolato come citrato tricalcico
Ossido di calcio	Del precipitato (Gr. 0,7010 diedero gr. 0,2362 di CaO	33,5	33,7
	Contenuto nella soluzione iniziale . . .	2,22	—
	Contenuto nel precipitato rimasto nella soluzione	2,23	—

c) Eseguendo l' esperienza come nella prova 3, *c*) della soluzione di citrato monocalcico, ossia separando il precipitato che si ottiene per ebollizione, e quello per aggiunta di alcool al filtrato dal I, si hanno i seguenti risultati:

Acido citrico	contenuto nella soluzione iniziale	gr. 8,350	
	rimasto nella soluzione alcoolica	» 2,70	8,35
	precipitato (per differenza)	» 5,65	
Peso del precipitato	trovato per ebollizione della soluzione.	gr. 4,62	gr. 6,70
	trovato per precipitazione con alcool .	» 2,08	
	calcolato come citrato tricalcico, dalla quantità di acido rimasto in soluzione.		» 6,69

		CaO %	
		trovato	calcolato per citrato tricalcico
Ossido di calcio	gr. 0.541 del precipitato per ebollizione diedero gr. 0,1817 di CaO	33,6	33,7
	gr. 0,842 del precipitato ottenuto per precipitazinne con alcool diedero gr. 0,2778	33,0	—
	contenuto nella soluzione iniziale gr. 2,22	—	—
	contenuto nel precipitato gr. 2,25 . . .	—	—
	rimasto nella soluzione alcoolica. . . .	—	—

III. Esperienza. — *Soluzione: Citrato bicalcico 43,8* %.

Nella preparazione della soluzione si ebbe un liquido che subito intorbidò e dette luogo ad un' abbondante precipitato, che all' analisi risultò costituito da citrato tricalcico:

Gr. 0,6166 di precipitato diedero gr. 0,2047 di CaO = % 33,2.

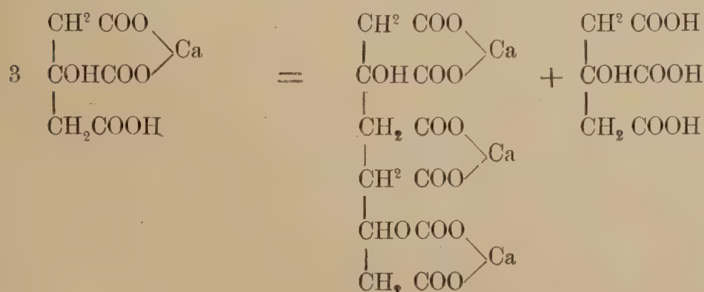
TABELLA II.

Riassunto delle esperienze fatte con acido citrico e calce corrispondenti alla composizione del citrato di bicalcico.

N. dell' esperienze	Concentrazione della soluzione	Prodotto ottenuto dalla soluzione		
		(*a*) abbandonata a sè	(*b*) per aggiunta di alcool	(*c*) per ebollizione e successiva aggiunta di alcool.
1	3,53	citrato tricalcico	citrato tricalcico	citrato tricalcico
2	27,83	idem	idem	idem
3	43,8	»	»	»

Da queste esperienze si scorge sempre più spiccatamente la tendenza del citrato bicalcico ad idrolizzarsi, dando luogo alla formazione di citrato tricalcico.

Inoltre dall' esperienza quantitativa 2, risulta ancora come, sia per sola aggiunta di alcool alla soluzione, sia per ebollizione e successiva aggiunta di alcool, si determina l' idrolisi del citrato bicalcico con formazione di citrato tricalcico, e precisamente tre molecole di citrato bicalcico danno luogo a due di citrato tricalcico mentre una molecola di acido citrico resta in soluzione, secondo l' equazione:



II. — Saturazione graduale di una soluzione normale di acido citrico.

Per constatare poi come procede l'idrolisi per aggiunta di alcool, quando dell'acido è neutralizzata solo una piccola quantità con calce, è stata eseguita la saturazione graduale con calce di una soluzione normale di acido citrico, e precipitate le singole soluzioni con alcool. I risultati della esperienza sono riportate nella seguente tabella.

Per tutte le prove fu eseguito il seguente metodo: a cm.^{3} 100° di acido citrico normale contenente gr. 7 di acido citrico fu aggiunto una quantità determinata di calce spappolata in acqua, quindi fu aggiunto alcool fino a completare il volume di 1000 cm^3. In tal modo la precipitazione era completa. Dopo qualche ora i precipitati si depositarono. In una parte aliquota del filtrato fu determinata l'acidità e nel precipitato, lavato con alcool e seccato a 100°, fu determinato l'CaO.

CaO aggiunto gr.	Frazione dell' acidità neutralizzata	Acido citrico rimasto nella soluzione alcoolica			CaO % nei precipitati		
		ritrovato per titolazione gr.	Calcolato		trovato	Calcolato	
			per la formazione del citrato bicalcico	per la formazione del citrato tricalcico gr.	%	per il citrato bicalcico %	per il citrato tricalcico %
0,1555	1-18	6,72	6,42	6,61	33,5	24,3	33,7
0,4665	3-18	5,74	5,25	5,83	33,2	»	»
0,9330	6-18	4,68	3,49	4,66	33,2	»	»
1,3995	9-18	3,49	1,74	3,51	33,8	»	»
1,8660	12-18	2,32	0,00	2,44	33,3	»	»

La precedente tabella mostra, sia dalla determinazione dell' acido citrico rimasto nella soluzione alcoolica, sia dalla percentuale di calcio trovata nel precipitato, che il sale separato per aggiunta di alcool è sempre citrato tricalcico. Ciò si verifica anche quando la calce aggiunta è in quantità minore di quanto basta per la formazione del citrato monocalcico, ad es. anche quando viene saturato solo $\frac{1}{18}$ dell' acidità dell' acido citrico. Da quanto abbiamo esposto risulta quindi ancora una volta che nel liquido contenente acido citrico e calce l' idrolisi del citrato monocalcico in bicalcico e quella di questo in tricalcico si trovano per lo meno avviate: l' aggiunta di alcool, determinando la precipitazione del citrato tricalcico, rompe l' equilibrio di idrolisi e determina quindi un' ulteriore progresso nella idrolizzazione fino a precipitare quantitativamente la calce allo stato di citrato tricalcico.

Saturazione di una soluzione normale di acido citrico con barite.

Per conoscere ancora come procede l' idrolisi dei citrati con l' aumentare della forza della base, che si combina con l' acido nella formazione di essi, ho creduto opportuno di studiare quali prodotti si formano quando le soluzioni di acido citrico sono saturate gradualmente con la barite, la quale, essendo una base anche più forte della calce, dovrebbe dar luogo a sali che si idrolizzano più difficilmente.

All' uopo furono fatte diverse prove nelle quali con una soluzione nota di barite fu saturato $\frac{1}{18}$, $\frac{2}{18}$ ecc. fino a $\frac{12}{18}$ dell' acido contenuto in cc. 9 di una soluzione normale di acido citrico. Le diverse so-

luzioni furono precipitate con alcool fino ad avere il volume di 250 cc., per avere la precipitazione completa dei sali formati. In un' altra serie di esperienze l' aggiunta di alcool fu fatta dopo aver tenuto le soluzioni a b. m. in apparecchio a ricadere per varie ore.

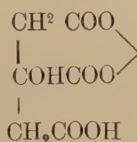
In parti aliquote filtrate delle singole soluzioni fu determinato per titolazione l' acido citrico. I risultati di queste esperienze sono riassunti nella seguente tabella, in cui per dedurre la composizione del precipitato dall' acido ritrovato nella soluzione, è stato stabilito il seguente calcolo:

Indicando con *b* la quantità di acido citrico ritrovato nella soluzione, poichè originariamente ne furono impiegati gr. 0,642, corrispondenti per la nostra convenzione al numero 36, il numero α, corrispondente agli idrogeni rimasti nella soluzione alcoolica, è dato dalla formula:

$$\alpha = b \frac{36}{0,642}$$

corrispondentemente, il numero totale degli idrogeni eliminati dalla soluzione sarà dato da $36 - \alpha$.

Ora indicando con α il numero degli idrogeni neutralizzati con barite, si vede dalla tabella che per le prime 6 esperienze, cioè fino a che la barite satura $\frac{1}{2}$ dell' acido citrico, il valore di α è precisamente eguale a $\frac{2}{3}$ di $36 - \alpha$, cioè gli *H* neutralizzati sono i $\frac{2}{3}$ di quelli eliminati dalla soluzione. Ciò sta a dimostrare che il precipitato contiene un idrogeno libero per ogni 2 H neutralizzati, cioè è della composizione del citrato bibaritico:



SATURAZIONE GRADUALE DI UNA SOLUZION

Per ogni esperienza furono usate cc. 9 di u

Per opportunità nei calcoli fu ritenuta la cifra 36 com

Frazione di acido citrico saturato	Atomi di idrogeno neutralizzati *a*	Atomi di idrogeno non neutralizzati 36-*a*	Acido citrico avuta precipitando direttamente la soluzione con alcool gr.	trovato per titolo avuta precipitando la soluzione con alcool dopo ebolliz. gr.	nella soluz. alcoolica Media *b*
1-18	2	34	0,582	0,588	0,585
2-18	4	32	0,541	0,546	0,543
3-18	6	30	0,476	0,490	0.483
4-18	8	28	0,427	0,434	0,430
5-18	10	26	0,385	0,378	0,381
6-18	12	24	0,329	0,322	0,325
7-18	14	22	0,308	0,308	0,308
8-18	16	20	0,284	—	0,284
9-18	18	18	0,265	0,266	0,266
10-18	20	16	0,214	—	0,214
11-18	22	14	0,170	—	0,170
12-18	24	12	0,137	0,140	0,139

NORMALE DI ACIDO CITRICO CON BARITE

soluzione contenente gr. 0,642 di acido citrico

ısprimente gli atomi di idrogeno dei gr. 0,642 di acido usato

Atomi di idrogeno rimasti nella sol. alcoolica		Acido citrico	Atomi di idrogeno eliminati dalla soluzione per formazione di:		
calcolati in base alla formula $b\frac{36}{0,642}$	valore esatto in atomi di idrogeno $\alpha =$	rimasto nella soluz. alcool. calcolato in base al valore di α	citrato bibaritico $c =$ $= 3[(36-\alpha)-a]$	citrato tribaritico $d =$ $= (36-\alpha)-c$	Totali $36-\alpha$
32,8	33	0,588	3	—	3
30,4	30	0,535	6	—	6
27,0	27	0,481	9	—	9
24,1	24	0,428	12	—	12
21,3	21	0,374	15	—	15
18,2	18	0,321	18	—	18
17,2	17	0,304	15	4	19
15,9	16	0,285	12	8	20
14,9	15	0,267	9	12	21
11,9	12	0,214	12	12	24
9,5	10	0,178	12	14	26
7,8	8	0,143	12	16	28

Ma quando si passa all' esperienza successiva alla sesta cioè, quando la barite satura una quantità di acido citrico superiore a $\frac{1}{3}$, si vede che i valori di α non sono più eguali ai $\frac{2}{3}$ dei valori di $36 - \alpha$, ma vanno continuamente aumentando. Ciò sta a significare che il precipitato contiene un numero maggiore di idrogeni neutralizzati. La differenza tra $36 - \alpha$, numero totale degli idrogeni eliminati dalla soluzione, ed a idrogeni neutralizzati indica il numero degli idrogeni precipitati ma non neutralizzati. Non potendosi però ammettere la precipitazione di citrato monobaritico (che nelle precedenti prove risulta già idrolizzarsi) si deve ritenere che il precipitato per ogni atomo di H carbossilico eliminato dalla soluzione e non neutralizzato contiene due carbossili legati alla barite, in altri termini il precipitato è citrato bibaritico; perciò il numero degli idrogeni eliminati dalla soluzione per il fatto della precipitazione del citrato bibaritico è $c = 3\ [(36 - \alpha) - a]$.

Gli altri idrogeni sono quindi eliminati dalla soluzione per il fatto della precipitazione del citrato tribaritico.

Dalle prove eseguite risulta dunque che anche la barite dà luogo a sali che subito si idrolizzano. Però, a differenza dei sali di calcio, mentre questi, come è stato esposto, per aggiunta di alcool alla soluzione, si idrolizzano rapidamente fino al limite massimo anche quando l' acido citrico è solo in piccola parte neutralizzato ($\frac{1}{18}$ v. precedentemente nella) neutralizzazione con barite l' idrolisi si arresta alla formazione del bibaritico, anche quando nella soluzione si trovano l' acido e la base esattamente nella proporzione del citrato monobaritico. L' idrolisi procede, dando luogo a formazione di tribaritico appena si satura più del terzo dell' acidità,

e, man mano col progredire della neutralizzazione progredisce la quantità di citrato tribaritico. Però mentre neutralizzando con calce i $\frac{2}{3}$ dell' acido, il citrato bicalcico per aggiunta di alcool si idrolizza quantitativamente in sale tricalcico ed acido citrico (vedi esp. 3); per la stessa neutralizzazione con barite il citrato e citrato bibaritico solo parzialmente si idrolizza.

Ciò che è stato osservato è d' accordo col fatto, che la barite, essendo una base più forte della calce, dà luogo alla formazione di citrato meno idrolizzabile di quelli della calce.

V. — Determinazione della costante di dissociazione dell' acido citrico e dei citrati monocalcico e bicalcico per mezzo della velocità di inversione del saccarosio in soluzione acquosa.

A scopo di confronto è stata ripetuta la determinazione della costante (K) per l' acido cloridrico nelle condizioni seguite dall' Ostwald; poi venne fatta la determinazione per l' acido citrico ed i citrati a diverse temperature.

Il calcolo della costante K fu fatto dalla media dei valori ottenuti per ogni determinazione in base alla formola $K \frac{1}{t} \log \frac{\alpha o - A}{\alpha^t - A}$ dove t è il tempo trascorso, αo è l' angolo di rotazione iniziale, α_t l' angolo di rotazione osservato al tempo t, A è l' angolo di rotazione finale, osservato dopo un tempo almeno dieci volte più lungo di quello corrispondente alla trasformazione di metà dello zucchero.

La soluzione da sperimentare fu mescolata con un egual volume di una soluzione di saccarosio al 20 %
ed il miscuglio fu portato ad una determinata tempe-

ratura mantenuta costante per tutta la durata dell' operazione. Furono fatte successivamente le determinazioni del potere rotatorio del liquido.

Per l' acido cloridrico, l' esperienza fu fatta con soluzione normale, alla temperatura di 25.

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	10,°8'	10°,8'	0	2°,2'	—	
2	»	7°,3'	45'	»	0,00233	valore medio K= 0,00229
3	»	5°,7'	60'	»	0,00308	
4	»	4°,6'	90'	»	0,00278	
5	»	-2,2	240'	»	—	

Questo valore 0,00229 per la costante K è abbastanza vicino a quello trovato nelle stesse condizioni dell' Ostwald (0,00205).

Per l' acido citrico furono fatte esperienze a concentrazione normale e decinormale ed a diverse temperature:

I. ESPERIENZA CON ACIDO CITRICO NORMALE

TEMPERATURA 52 (furono fatte due esperienze)

A

Numero esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	12°,40	12°,40'	0'	2°,6'		
2	»	11°,44'	10'	»	0,001984	valore medio K= 0,001697
3	»	9°,20'	60'	»	0,001810	
4	»	8°,4'	90'	»	0,001620	
5	»	7°,14'	120'	»	0,001503	
6	»	2°,4'	280'	»	0,001249	
7	»	0°,56	360'	»	0,001791	
8	»	0°,6'	420'	»	0,001958	
9	»	0°,18'	480'	»	0,001664	
10	»	2°,6'	1440'	»		

B

Numero esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	12,38°	12°,38'	0'	2°,6'	—	
2	»	10°,58'	20'	»	0,001627	valore medio K= 0,001709
3	»	10°,00'	40'	»	0,001480	
4	»	8°, 50'	70'	»	0,001941	
5	»	2° 40'	285'	»	0,001790	
6	»	2°,6'	1440'	»	—	

C

Temperatura 98°

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	12°,50'	12,°50'	0	4°,19'	—	valore medio K= 0,090298
2	»	1°,41'	5'	»	0,094940	
3	»	3°,12'	10'	»	0,102240	
4	»	4°,8'	30'	»	0,073715	
5	»	4°,19'	60'	»	—	

II. ESPERIENZE CON ACIDO CITRICO DECINORMALE

A) Temperatura di 52°

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	13,10'	13°,10'	0'	- 26	—	valore medio K= 0,00044358
2	»	12°,36'	60'	»	0,0005766	
3	»	11°,38'	120'	»	0,0005041	
5	»	11°,38'	120'	»	0,0003526	
6	»	9°,24'	300'	»	0,0003920	
7	»	8°,12'	390'	»	0,0004178	
8	»	7°,5'	480'	»	0,0004398	
9	»	6°,52'	540'	»	0,0004415	
10	»	1°,50'	1380'	»	0,0004415	
11	»	1°,20'	1560'	»	0,0004286	
finale		2°,6'	3160'	»	—	

B) TEMPERATURA 70°

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K=	
1	13,24	13°,24'	0'	1°,10'	—	
2	»	12°,44'	5'	»	0,004986	valore medio K= 0,004075
3	»	11°,24'	15'	»	0,005046	
4	»	10°,20'	30'	»	0,003449	
5	»	8°,0'	60'	»	0,003292	
6	»	4°,20'	120'	»	0,003602	
7	»	1°,10'	240'	»	—	

C) TEMPERATURA 98°

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	13,0	13°,0'	0'	- 4°	—	
2	»	6°,0'	5'	»	0,04609	valore medio K= 0,04206
3	»	2°,48'	10'	»	0,04162	
4	»	0°,30'	15'	»	0,03979	
5	»	- 1°,12'	20'	»	0,04180	
6	»	- 3°,0'	30'	»	0,04101	
7	»	- 4°,0'	60'	»	—	

III. ESPERIENZE CON CITRATO MONOCALCICO

A) Soluzione contenente grm. 140,6 di sale per litro T. 98

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	12,30	12°,30'	0'	- 3°,30'	—	valore medio K = 0,0133861
2	»	10°,32'	5'	»	0,010366	
3	»	8°,8'	10'	»	0,014749	
4	»	6°,52'	15'	»	0,012978	
5	»	5°,12'	20'	»	0,0139405	
6	»	4°,10'	25'	»	0,0133956	
7	»	2°,58'	30'	»	0,0135386	
8	»	2°,0'	35'	»	0,0137120	
9	»	0°,54'	40'	»	0,0144137	
10	»	0°,30'	45'	»	0,0133790	
11	»	- 3°,30'	600'	»	—	

B) Soluzione contenente grm. 10,50 di sale per litro T. 98

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	13°,4'	13°,4'	0'	- 3°,10'	—	valore medio K= 0,005880
2	»	12°,0'	5'	»	0,005784	
3	»	11°,36'	10'	»	0,005773	
4	»	10°,10'	15'	»	0,005820	
5	»	9°,2'	20'	»	0,006330	
6	»	4°,42'	60'	»	0.005528	
7	»	2°,30'	90'	»	0,005280	
8	»	0°,38'	120'	»	0,005302	
9	»	- 0°,40'	150'	»	0,005640	
10	»	- 2°,0'	180'	»	0,006470	
11	»	- 3°,10'	300'	»	—	

IV. ESPERIENZE CON CITRATO BICALCICO

A) Soluzione contenente grm. 76,60 di sale per litro T. 98

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K=	
1	13°,38'	13°,38'	0'	- 3°,7'	—	valore medio K= 0,0036922
2	»	12°,28'	10'	»	0,003006	
3	»	11°,42'	15'	»	0,004340	
4	»	11°,0'	20'	»	0,002443	
5	»	9°,54'	25'	»	0,003956	
6	»	9°,20'	35'	»	0,003639	
7	»	8°,50'	40'	»	0,003821	
8	»	8°,28'	45'	»	0,003580	
9	»	7°,30'	50'	»	0,004007	
10	»	6°,14'	60'	»	0,004198	
11	»	5°,0'	70'	»	0,003952	
12	»	- 3°,7'	600'	»	—	

B) Soluzione contenente grm. 23 di sale per litro T. 98

Numero di esperienze	α_0	α_t	t	A	K	
1	13°,1'	13°,1'	0'	- 2°,6'	—	valore medio K= 0,002042
2	»	12°,8'	30'	»	0,001848	
3	»	10°,28'	60'	»	0,001909	
4	»	7°,30'	120'	»	0,001871	
5	»	6°,12'	150'	»	0,001877	
6	»	4°,44'	180'	»	0,002127	
7	»	3°,44'	210'	»	0,002169	
8	»	2°,30'	240'	»	0,002319	
9	»	1°,54'	270'	»	0,002199	
10	»	- 2°,6'	600'	»	—	

Nel seguente quadro sono riassunti i valori trovati per la costante *K*:

Numero di esperienze	Soluzione	Grammi p. litro	H	t	valore di K
1. A Ac. citrico	norm.	70,0	1	52	0,001697
1. B »	»	»	»	»	0,001709
1. C »	»	»	»	98	0,090298
2. A »	decinorm.	7,0	1/10	52	0,000443
2. B »	»	»	»	70	0,004075
2. C »	»	»	»	98	0,042060
3. A cit. monoc.	2 norm.	140,6	2/3	98	0,013386
3. B »		10,5	1/10	»	0,005880
4. A cit. bicalc.	norm.	76,6	1/3	»	0,003692
4. B »		23,0	1/10	»	0,002042

I risultati ottenuti mostrano che il valore della costante *K* (tanto per l' acido citrico che per i due citrati mono- e bicalcico) aumenta sia con la temperatura che con la concentrazione. Ciò sta d' accordo col ben noto fatto che la velocità delle reazioni aumenta considerevolmente con la temperatura e che nelle soluzioni più concentrate degli acidi la concentrazione degli idrogeni ioni è sempre maggiore che nelle diluite in misura *assoluta*, pur essendo minori in misura *relativa* (rapporto fra la quantità di idrogeni ioni e la quantità totale di acido).

Volendo ora confrontare i valori di *K* ottenuti per l' acido citrico, per il citrato monocalcico e per il citrato bicalcico, per soluzioni della stessa concentrazione in ac. citrico non salificato e alla stessa temperatura (98°)

servono bene a tale scopo: la seconda esperienza (2. *C*) dell' acido citrico quella 3. *B* del citrato monocalcico e l' esperienza 4. *B* del citrato bicalcico. In tutti e tre questi casi si ha appunto un decimo equivalente di idrogeno per litro, agenti alla stessa temperatura. I valori rispettivi della costante K sono:

Per l' acido citrico. . . . . $K = 0,04206$
Per il citrato monocalcico . $K = 0,005880$
Per il citrato bicalcico . . $K = 0,002042$

I valori di queste costanti sono, come è noto, quasi rigorosamente proporzionali alla quantità di idrogeni ioni presenti e perciò, data la composizione che aveva volta per volta la soluzione, essi ci danno un' idea abbastanza esatta del grado di ionizzazione relativo del primo idrogeno acido ($C_6 H_8 O_7$ puro, $K = 0,04206$) del secondo ($(C_6 H_7 O_7)_2 Ca$, $K = 0,00588$) e del terzo idrogeno ($C_6 H_6 O_7 Ca$, $K = 0,002042$).

Vediamo così, che la forza del primo carbossile è abbastanza maggiore di quella del secondo, infatti la concentrazione degli idrogeni ioni del primo, del secondo e del terzo carbossile è oltre sette volte quella del secondo e del terzo, come risulta dal quoziente $\frac{0,04206}{0,00588}$. La forza del terzo carbossile invece, non è molto inferiore al secondo, poichè la concentrazione degli ioni del secondo più quelli del terzo sta a quella del terzo solo, come 0,00588 a 0,002042 o in numeri tondi come 3 a 1). Perciò secondo le leggi fondamentali dell' equilibrio (un trattamento matematico quantitativo della dissociazione di acidi polibasici, come si sa, non è finora stato possibile) dobbiamo dedurne che in soluzioni contenenti un equivalente o meno di calce per molecola di acido citrico deve esistere prevalentemente il citrato monocal-

cico contro poco bicalcico, e se, tuttavia, allo stato solido si depone questo secondo, e non il primo, ciò è dovuto solo alla più bassa solubilità del citrato bicalcico, che quindi, pur essendo in proporzioni minori, arriva prima a saturare la soluzione. Quando poi la composizione del liquido è tale che deve necessariamente esistere anche del citrato bicalcico (cioè si ha più di un equivalente di calce per molecola di acido) allora deve formarsi da esso una quantità abbastanza rilevante di citrato tricalcico più monocalcico, appunto perchè la forza del secondo e quella del terzo carbossile non essendo molto diverse, la calce deve ripartirsi tra essi in misura non molto disuguale; e allora basta che il sale tricalcico sia un po' meno solubile del bicalcico, perchè dalla soluzione esso si deponga esclusivamente. È ovvio poi che anche in soluzioni contenenti un solo equivalente di calce debba deporsi solo il sale tribasico quando, per la diluizione, viene a trovarsi di troppo diminuita la massa attiva dell' acido citrico libero.

Resta così confermato anche con queste esperienze che, come è già noto per i fosfati di calce, il citrato monocalcico che è il più solubile dei citrati di calce, rappresenta perciò la forma meno stabile. Esso tende in soluzione acquosa (e tanto più quanto maggiore è la diluizione e la temperatura) ad idrolizzarsi dando luogo ad acido citrico libero e citrato bicalcico. Questo citrato bicalcico rappresenta una forma meno solubile e quindi più stabile della precedente: presenta tuttavia ancora tendenza ad idrolizzarsi a sua volta, dando luogo a formazione di acido citrico e citrato tricalcico, che è la forma meno solubile e più stabile di tutte le altre.

F. SCURTI

SULLE COSIDDETTE SOSTANZE ESTRATTIVE NON AZOTATE DEI FORAGGI

Ricerche sperimentali eseguite sulla *Sulla*

L'utilità della chimica nell'esame e nella valutazione dei foraggi fu preconizzata fin da quando comparvero i primi studi di chimica agraria. Fu però Boussingault nel 1836 a suggerire per il giudizio della facoltà nutritiva dei foraggi il primo criterio d'indole chimica fondato sulla determinazione del contenuto in sostanze proteiche desunto dalla percentuale di azoto.

Dalle Stazioni Agrarie della Germania venne in seguito adottato un sistema più razionale di quello seguito dalla scuola francese, il quale permetteva di stabilire fra i varî mangimi una comparazione più estesa e quindi più equa, poichè tenevasi conto non solo delle sostanze proteiche, ma ancora delle materie grasse, della fibra vegetale, delle sostanze minerali e delle sostanze estrattive non azotate, dette anche idrati di carbonio.

Le sostanze proteiche, o proteina greggia, venivano calcolate dall'azoto moltiplicandolo per 6,25, ammettendo cioè che le materie albuminoidee vegetali contenessero il 16 % di azoto, il grasso veniva dedotto dall'estratto etereo, le sostanze minerali dalle ceneri.

Mediante il processo di Henneberg si determinava quindi la cosiddetta fibra greggia, mentre le sostanze

estrattive, non azotate si calcolavano per differenza dopo avere dosata l'umidità.

I numerosi esempi di discordanza rilevati fra il giudizio basato sui dati analitici e quello dedotto dalla lunga pratica dimostrarono ben presto come un tal sistema di valutazione, per quanto preferibile a quello francese, era tuttavia assai difettoso. Le vere cause di errore divennero però manifeste solo quando cominciarono a progredire le ricerche di chimica vegetale, poichè si vide come nei diversi gruppi si comprendevano e si confondevano le sostanze più disparate per natura e per valore fisiologico. Ne seguiva che le cifre grossolane e incomplete mal si prestavano ad un esatto giudizio sul valore alimentare.

Le ricerche di Ritthausen, Schulze, Osborne, Chittenden e König dimostrarono infatti come nella proteina, calcolata nel modo suaccennato, venivano ad includersi sostanze azotate di natura assai diversa, e precisamente delle vere proteine con un contenuto in azoto oscillante dal 15 al 18,5 %, degli aminoacidi, asparagina, glutamina, tirosina, acido aminovalerianico, ecc. delle basi organiche azotate come xantina, ipoxantina, betaina; degli alcaloidi, dei glucosidi azotati, ecc. Nè la percentuale di questi composti era indifferente.

O. Kellner determinando l'azoto totale e proteico in alcune piante di *Avena elatior* trovava che l'azoto non proteico oscillava in questa dal 26 al 31 % dell'azoto totale; Schulze e Urich nelle barbabietole notavano che dell'azoto totale che trovavasi in quelle radici solo il 21,39 % era azoto proteico, il resto era dovuto alla presenza di varî composti del tipo di quelli suaccennati.

Avendo tutte queste forme di azoto valore fisiolo-

gico differente, e in ispecie distanziandosi notevolmente le sostanze proteiche dagli altri composti azotati, era necessario che anche nell'analisi esse venissero differenziate. Con l'inoltrarsi delle ricerche anche questa differenziazione si rese insufficiente, poichè si vide che fra le stesse sostanze proteiche esistono profonde differenze per cui alcune riescono facilmente digeribili, altre invece, come le nucleine, difficilmente.

Per quanto riguarda l'estratto etereo poi esso era ben lungi dal rappresentare il grasso, poichè costava, oltre che di veri gliceridi, di acidi grassi liberi, di lecitina, colesterina e sostanze affini, materie coloranti, in ispecie clorofilla, idrocarburi, acidi organici, ecc. Vero è che dietro le ricerche di Gebek si fa uso dell'etere anidro e si dissecca la sostanza prima della sua estrazione, ciò che restringe considerevolmente il campo di azione del solvente, ma con tutto ciò il residuo dell'estrazione eterea risulta sempre formato da un miscuglio assai complesso, nel quale il rapporto in cui entrano le varie sostanze non è fisso, ma varia col variare dei diversi foraggi. Fatta astrazione dai semi, che s'impiegano per l'alimentazione e dai comuni panelli oleosi, può ritenersi che in generale le sostanze cerose, le materie coloranti, gli acidi organici, ecc., hanno complessivamente la prevalenza sui veri grassi.

Fra questi varî composti non esiste, in rapporto alla nutrizione animale, alcuna analogia, poichè mentre ad es. i grassi neutri, gli acidi grassi e la lecitina costituiscono un alimento nutritivo di primaria importanza, nessun valore sotto questo riguardo hanno le sostanze cerose, le colesterine, gl'idrocarburi, le materie coloranti, ecc., e poichè, come abbiamo detto, la loro quantità supera complessivamente quella dei veri grassi,

ne segue che anche in questo gruppo, perchè le cifre abbiano un certo valore, si rende indispensabile un certo numero di distinzioni.

Per la cosiddetta fibra greggia o cellulosa le inesattezze relative alla sua determinazione vennero rilevate già nel 1898 dal König il quale dimostrò come nella fibra greggia, ottenuta col processo di Henneberg, si pesavano insieme alla cellulosa idrati di carbonio di natura assai diversa, fra cui notevoli quantità di pentosani. A rimuovere le cause di errore egli propose il metodo, oggi molto in uso, alla glicerina solforica, che fornisce cellulosa esente di pentosani o per lo meno con quantità trascurabili di questi composti.

Queste ricerche oltre ad illustrare la composizione dei foraggi e richiamare l'attenzione su interessanti problemi relativi alla nutrizione animale, hanno condotto altresì a modificare opportunamente l'analisi dei foraggi, sì da renderla rispondente ai bisogni della pratica.

Come è a tutti noto, essa oggi comprende oltre alle determinazioni delle sostanze azotate, dei grassi e della cellulosa, ancora la determinazione delle vere sostanze proteiche, degli acidi grassi liberi, delle sostanze non saponificabili, della lecitina e della cellulosa vera secondo König, fornendo per tal modo un complesso di dati che danno sovente sicuro indizio sulla facoltà nutritiva dei vari foraggi.

Ad una adeguata ricerca è sfuggito però finoggi l'ultimo gruppo di sostanze, quello cioè delle sostanze estrattive non azotate.

Come già abbiamo detto, queste sostanze vengono calcolate d'ordinario per differenza, dopo aver determinato la quota centesimale degli altri gruppi e vengono

considerate generalmente come amido. Ora finchè si tratta di semi di cereali, di tuberi di patate, di barbabietole, ecc., ciò va benissimo poichè effettivamente in tali casi essi constano per la maggior parte di amido, risp. di saccarosio, ma la cosa cambia aspetto quando si passa ad altre materie foraggiere, come fieni, paglie, crusche, panelli, ecc. Nei fieni comuni si contengono circa il 40 $^0/_0$ di sostanze estrattive non azotate e fra queste l'amido non figura o figura per quantità piccolissime e di zucchero ve n'è una parte relativamente piccola.

Da che cosa risulta dunque questo 40 $^0/_0$ di sostanze estrattive non azotate?

" Questa lacuna, scrivevano alcuni anni fa Menozzi e Appiani (1), rende le nostre cognizioni sulle materie foraggiere assai manchevoli, poichè nulla noi sappiamo sul valore fisiologico di queste altre sostanze che mettiamo a fianco dell'amido e dello zucchero ".

Preoccupati da tale questione essi ricercarono e determinarono il contenuto in pentosani di vari foraggi, dimostrando la parte non indifferente che tali derivati hanno nella composizione di queste così dette sostanze estrattive non azotate, e rilevando l'interesse della constatazione per il diverso comportamento che tali sostanze presentano in rapporto all'amido nell'economia animale.

Queste ricerche, però, se da un lato hanno servito a portare una certa luce sull'argomento, non hanno certamente esaurito il campo, poichè dedotti i pentosani rimanevano ancora 20-30 $^0/_0$ di sostanze sconosciute.

---

(1) Menozzi e Appiani, *Stazioni sperimentali agrarie*, 1895, pag. 461.

Un ottimo contributo sull'argomento hanno portato le ricerche di Schulze e dei suoi allievi (1) da un lato sulla diffusione dello zucchero di canna e di altri disaccaridi in vari organi vegetali, specialmente semi, e dall'altro lato sulla composizione della così detta emicellulosa studiata anche sopra un numero piuttosto ragguardevole di semi. I risultati di questi lavori lasciavano già intravedere a quali gruppi di composti potevano verosimilmente riferirsi le sostanze estrattive su ricordate.

A questi dati va inoltre aggiunta una serie di indicazioni utilissime sul comportamento delle sostanze estrattive non azotate di vari foraggi verso il vapor d'acqua soprariscaldato (previa addizione o meno di acidi organici), fermenti solubili, ecc. che alcuni mesi fà hanno fornito in un pregevole lavoro d'indole piuttosto pratica König e Sutthoff (2).

Non ostante però questo contributo portato nella questione dagli studi su accennati, una ricerca diretta ed estesa intorno alla natura di queste sostanze ancora mancava. Non ci è sembrato pertanto privo di interesse di tornare sull'argomento ed abbiamo scelto come materiale di ricerca la *Sulla* sotto forma di fieno secco. Il vegetale da noi adoperato proveniva dalla raccolta dell'anno 1908, e a noi è stato gentilmente fornito dal Conte dott. Pallotta. Cogliamo quì l'occasione per esprimergli i nostri più vivi ringraziamenti.

Prima di esporre i risultati delle nostre ricerche crediamo utile premettere alcuni brevi cenni sulla particolare importanza di questa foraggera.

(1) Vedi Schulze, *Journal f. Landwirtschaft.* 1904, pag. 1.
(2) König e Sutthoff, *Landw. Vers. Stat.*, 1909, pag. 343.

La *Sulla* e sua importanza.

Fra le foraggiere di larga coltura una che in causa del suo alto valore nutritivo ha già da un pezzo acquistato presso gli agricoltori grande credito, è la *Sulla* (*Hedysarum coronarium* L.).

In Italia questa papiglionacea è oggi la foraggera più diffusa di quasi tutto il versante Adriatico, poichè la sua produzione costante, il suo foraggio molto gradito al bestiame la rendono in tutti i luoghi in cui cresce una pianta preziosa (1).

Anche sulle colline sub-appenniniche una volta sede di una vegetazione scarsa e debolissima essa è oggi largamente diffusa. Sulla medica, sul trifoglio, ecc. la *Sulla* offre il vantaggio di crescere anche senza i lavori ed i concimi richiesti da quelle altre foraggiere; la sua radice resiste alle siccità più ostinate, va a raggiungere il sottosuolo e da esso trae gli alimenti minerali necessarî alla vita, rendendo così più ricco lo strato coltivabile del terreno e più soffice per la materia organica che con le radici vi porta.

Meglio della medica e del trifoglio essa con la sua vegetazione impedisce in primavera lo sviluppo delle cattive erbe; non va dimenticato che i parassiti vegetali e animali che compromettono seriamente la medica e il trifoglio pratense, non hanno che debole riscontro nei parassiti della *Sulla*.

La *Sulla* insomma, che fa la ricchezza delle Calabrie e della Sicilia, dove è spontanea, che negli Ab-

(1) Vedi D. Sbrozzi, *La Sulla*, Casale 1902.

bruzzi trova buonissime condizioni di vita e che nelle Marche è apprezzata in modo corrispondente ai suoi pregi, anche nella regione romagnola ha acquistato ormai quell'importanza che giustamente le spetta.

Presentemente i prati artificiali che le statistiche assegnano alle regioni sopra citate, sono per metà almeno a *Sulla* e la sua cultura si estende sempre più. Ha servito come pianta da sovescio per i vigneti ed à giovato come pianta apistica all'incremento dell'apicultura.

Le sue varietà sono:

1.° la *Sulla* indigena d'Algeria;

2.° la *Sulla* a fiori rossi;

3.° la *Sulla* a fiori bianchi;

però solo la seconda è quella coltivata in Italia; la prima è piuttosto rara, della terza Grandeau dice che è una varietà vivace, con stelo rampicante di un metro di lunghezza, che secondo il Knull ha la sua stanza naturale nelle praterie permanenti non irrigate.

Oltre a queste tre varietà lo Sbrozzi ne annovera una quarta, cioè la varietà di Toscana. Essa sarebbe la *Sulla* indigena delle colline di Volterra la quale nasce spontanea in quei luoghi, dando un foraggio molto apprezzato.

Essa è chiamata dai contadini *lupina* o *lupinacci*, e serve per appratire terreni ove altre piante non vengono o vi hanno fallito. Questa *Sulla* è a fiore rosso, ma più piccolo delle varietà di Calabria. Tanto lo sviluppo della pianta che le dimensioni dello stelo e la grandezza della foglia e dei semi sono colpite da questo impicciolimento costante in ogni luogo.

Questa varietà, la quale potrà forse in origine non essere stata tale, si è oggi determinata col naturalizzarsi nel Volterrano e col suo inselvatichire.

*
* *

La varietà da noi adoperata è stata la *Sulla* a fiori rossi delle Marche.

Per essere nei nostri dati più che fosse possibile categorici, noi abbiamo tolto dal vegetale le poche foglie impiegando soltanto lo stelo che rappresenta, del resto, del foraggio il componente predominante.

Il materiale ridotto in apposito molino in polvere fina e omogenea, fornì all'analisi immediata i seguenti risultati:

Umidità % 11,11

100 parti di sostanza secca contenevano:

Grasso (estratto etereo) . . . . %	1,24
Proteina greggia (N × 6,25)	7,87
Cellulosa	36,16
Ceneri	8,35
Sostanze estrattive non azotate (per differenza)	46,38
	100,00

Nel nostro campione erano quindi contenute 46,38 %₀ di sostanze estrattive non azotate.

In tale prodotto è stato da noi studiato prima l'azione dell'acqua a freddo, poi degli alcali diluitissimi e infine degli acidi minerali diluiti.

Esporremo partitamente i risultati di ciascuna operazione, prendendo particolarmente di mira i composti facienti parte del gruppo delle sostanze estrattive non azotate.

I. — Azione dell' acqua fredda su farina di *Sulla*.

Per stabilire la natura delle sostanze estrattive non azotate solubili in acqua, noi abbiamo proceduto prima ad un' analisi immediata della parte solubile, poi con questa guida a ricerche più dettagliate.

A tal uopo gr. 112,4 di farina corrispondenti a gr. 100 di sostanza secca, furono mescolati in un pallone tarato da due litri con circa 1600 cc. di acqua, si agitò il tutto di tanto in tanto per 6 ore, poi si portò a volume con acqua, si agitò di nuovo fortemente e dopo breve riposo si filtrò. Nel filtrato si determinò il residuo secco, l' acidità, gli zuccheri riduttori e non riduttori, le sostanze azotate e le materie minerali. I risultati, riferiti a sostanza secca, sono i seguenti:

Composizione della parte solubile in acqua.

Sostanze solubili totali (dal residuo secco)	%	26,75
Acidità (espressa in acido malico)	»	0,67
Zuccheri riduttori (calc. come glucosio)	»	7,42
Zuccheri non riduttori (calc. come saccarosio).	»	2,93
Sostanze azotate (calc. come proteine col 16 % di azoto) .	»	1,90
Sostanze minerali (dalle ceneri)	»	5,40
Altre sostanze estrattive non azotate (per differenza) . .	»	8,43

Da queste cifre risulta, per quanto concerne le sostanze estrattive non azotate, che nella Sulla vi sono:

0,67 % di acidi organici liberi
7,42 „ di zuccheri riduttori
2,93 „ di zuccheri non riduttori e
8,43 „ di altri composti di natura non nota

Astrazion fatta dagli acidi organici liberi, che in causa della piccola quantità in cui sono contenuti hanno una importanza piuttosto lieve, due punti era qui necessario chiarire, cioè la qualità dei composti zuccherini che fra riduttori e non riduttori ascendono ad oltre il 10 % della sostanza secca e la natura degli altri composti compresi sotto la denominazione di " *altre sostanze estrattive non azotate* " e da noi calcolati per differenza.

A — Identificazione dei composti zuccherini.

Glucosio, levulosio e pentoso. — Al comportamento verso i reattivi speciali dei singoli monosaccaridi (1) il miscuglio zuccherino si dimostrò composto prevalentemente, per ciò che riguarda gli zuccheri riduttori, da zucchero invertito, o più esattamente da un miscuglio di glucosio e levulosio accompagnati da quantità relativamente piccole di un pentoso, la cui presenza venne rivelata dal comportamento del liquido zuccherino verso l' HCl dens. 1,06.

Distillando con HCl, secondo le norme prescritte, l' estratto secco di cc. 484 di liquido (provenienti da 400 cc. di una soluzione di 100 gr. di polvere di fieno secca in 2000 cc. di acqua, defecati con acetato basico di piombo e portati a 500 cc.), si ottennero nel trattamento con floroglucina gr. 0,0840 di floroglucide, corrispondenti a gr. 0,0463 di furfurolo e gr. 0,0985 di arabinosio, cioè ad un contenuto in pentoso (considerato come arabinosio) di gr. 0,635 % di fieno secco.

(1) B. Tollens, Die wichtigsten Methoden zum qualitativen Nachweise der Zuckerarten. — Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, II, pag. 95, 1909.

Saccarosio. — Per lo zucchero non riduttore venne eseguita la ricerca diretta del saccarosio col processo alla stronziana di E. Schulze (1). A tal uopo circa 600 gr. di farina di *Sulla* furono spossati con acqua; l'estratto acquoso neutralizzato con barite, svaporato alquanto, poi filtrato e concentrato nel vuoto fino a sciroppo, venne ripreso con alcool a 90° lasciandolo a ricadere per mezz' ora. Il liquido alcoolico filtrato per separarlo dalla parte indisciolta e portato all' ebollizione a b. m, venne addizionato di una soluzione satura e bollente di stronziana, seguitando a far bollire il liquido per mezz' ora. Si raccolse il precipitato sul filtro, filtrandolo a caldo, si lavò 2-3 volte con alcool a 90° bollente, si asciugò fra carta, quindi si sospese in acqua e si decompose con CO_2 a 70°-80°. Il liquido così ottenuto separato dal carbonato per filtrazione, fu svaporato fino a consistenza sciropposa e poi ripreso con alcool a 85°. In seno a questo liquido, abbandonato in un cristallizzatore sopra acido solforico, non tardarono a formarsi grossi cristalli, che vennero purificati per ricristallizzazione dall' alcool.

Essi vennero riconosciuti come cristalli di saccarosio, oltre che all' aspetto e al sapore dolce:

---

(1) E. SCHULZE, Ueber den Nachweis von Rohrzucker in vegetabilischen Substanzen. *Landw. Vers. Stat.*, XXXIV, p. 408, 1887.

E. SCHULZE e S. FRANKFURT, Uber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlenhydrate, die ihn begleiten. *Zeitsch. f. physiol. Chemie* XX, p. 511, 1895.

E. SCHULZE, Uber den Nachweis von Rohrzucker in vegetabilischen Substanzen, Ibid. XXVII, p. 267, 1899.

E. SCHULZE, Zum Nachweis des Rohrzuckers in Pflanzensamen, Ibid. LII, pag. 405, 1907.

1.° al comportamento verso il liquido di Fehling; non riducevano direttamente il reattivo ma solo dopo idrolisi con HCl;

2.° alla colorazione che manifestavano nel riscaldamento con HCl e resorcina. Come è noto lo zucchero di canna dà una soluzione rossa, della quale per raffreddamento si separano dei fiocchi bruni, cioè la così detta reazione del levulosio;

3.° al potere rotatorio specifico dei cristalli in soluzione acquosa. Una soluzione, contenente gr. 0,4282 in 25 cc. di acqua distillata a 20°, deviò in tubo da 200 mm. + 0,23; per cui applicando la nota formula per il calcolo del potere rotatorio specifico per le sostanze attive esaminate in soluzione di un solvente inattivo (1)

$$|\alpha| = \frac{100\ a}{l\ c}$$

dove

a = angolo di deviazione osservato, espresso in gradi di cerchio;

b = lunghezza dello strato liquido in decimetri;

c = numero dei grammi di sostanza attiva in 100 cc.^{3} di soluzione, si calcola

$$[\alpha]_D = 67,0$$

Come è noto il potere rotatorio specifico del saccarosio in condizioni analoghe è

$$[\alpha]_D = 66,5$$

(1) VILLAVECCHIA, Annali del Laboratorio Chimico delle Gabelle, Vol. V, parte 2.ª, p. 184.

Così gli zuccheri della parte solubile della Sulla constano di glucosio, levulosio, saccarosio e un pentoso.

A risultati del tutto concordanti portarono le determinazioni del potere rotatorio prima e dopo l'inversione. Infatti 1000 cc. di una soluzione di 100 gr. di farina di *Sulla* secca in 2 litri di acqua, neutralizzati con barite, svaporati nel vuoto fino a 60 cc. circa, poi introdotti in un palloncino da 100 cc. portati a volume con acetato basico di piombo e filtrati, segnarono in tubo da 200 mm. a 30° una deviazione di + 2,2° cioè per i due litri, contenenti gr. 7,42 di zuccheri riduttori e gr. 2,93 di zuccheri non riduttori, + 4,4°.

Dopo inversione con HCl il liquido diventò inattivo o per lo meno con una deviazione, alla diluizione osservata, non più apprezzabile.

E poichè gr. 2,93 di saccarosio in 100 cc. di acqua deviano a 20° + 3,89° e per conseguenza, dedotto il saccarosio, il miscuglio rimane sempre destrogico, astrazion fatta del pentosio, *deve nel miscuglio esservi un eccesso di glucosio sul levulosio*, tanto più chè i miscugli equimolecolari di glucosio e levulosio, sono, come è noto, levogiri.

B — Sulle altre sostanze estrattive non azotate.

Allo scopo di indagare la natura di questi composti, noi abbiamo fatto agire sul liquido gli acidi minerali diluiti e precisamente l'acido solforico e l'acido cloridrico nelle condizioni che subito descriveremo:

Acido solforico. 100 cc. di liquido proveniente dalla dissoluzione di 100 gr. di polvere secca in 2 litri di acqua furono addizionati di gr. 2,5 di acido solforico concentrato e lasciati a ricadere per tre ore. Il

liquido raffreddato neutralizzato con KOH al 10 $^0/_0$, fu addizionato di alcuni cc. di acetato di piombo, poi portato a volume e filtrato. La determinazione degli zuccheri riduttori col Fehling portò ad un contenuto, calcolato come glucosio, del 10,28 per cento di sostanza secca.

Acido cloridrico. 100 cc. dello stesso liquido furono addizionati di 15 cc. di HCl (dens. 1,12) e lasciati a ricadere per mezz'ora. Si lasciò raffreddare rapidamente, si neutralizzò il liquido con soluzione di KOH al 10 $^0/_0$, si aggiunsero alcune gocce di acetato di piombo per chiarificare prontamente il liquido, che poi si travasò in un palloncino tarato da 150 cc. e si portò a volume con le acque di lavaggio del primo recipiente. Dopo aver lasciato riposare il liquido per breve tempo, si filtrò e sul filtrato si determinò lo zucchero col Fehling. Si trovò zuccheri riduttori $^0/_0$ 10,00.

Questi risultati dimostrano che nella parte solubile della Sulla *mancano derivati di natura destrinica, poiché dopo l'azione degli acidi minerali diluiti si riscontra nel liquido la stessa quantità di composti riduttori che si ha quando si riscalda il liquido semplicemente per 5 minuti a 70° con HCl dil., nelle condizioni cioè in cui si inverte il saccarosio.*

La lieve differenza in meno è naturalmente dovuta alla incipiente alterazione che subiscono gli zuccheri sotto l'azione degli acidi minerali diluiti a caldo.

La determinazione del furfurolo totale, nelle condizioni cioè in cui si sarebbero trasformati in furfurolo non solo i pentosi, ma anche le loro sostanze madri, ha confermato il risultato. Infatti 320 cc. del liquido

acquoso concentrati e distillati con HCl, senza preliminare trattamento con acetato basico di piombo, fornirono nell' addizione di floroglucina, gr. 0,089 di floroglucide, corrispondenti a gr. 0,656 di arabinosio $^0/_0$ di sostanza secca.

Esclusa la presenza di destrine e sostanze di comportamento analogo, ne segue che in questi 8,43 $^0/_0$ di sostanze di natura sconosciuta si rende verosimile la presenza di acidi organici.

Nell' idea che si trattasse di acido malico, citrico, tartarico, succinico, ecc. noi abbiamo seguito la ricerca di questi acidi col processo di Albahary (1), altrove (2) da noi dettagliatamente descritto, però sebbene avessimo più volte tentato la prova, modificando le condizioni del trattamento, a noi non riuscì di isolare alcuno degli acidi suaccennati. A risultati egualmente negativi portò la ricerca diretta dell'acido tannico. *Ciò ci induce a sospettare che verosimilmente si deve qui trattare di acidi organici formatisi in seguito ad ossidazione dei composti zuccherini e delle loro sostanze madri e contenuti nella Sulla sotto forma di sali in unione con gli elementi minerali che in ricca quantità si trovano presenti.*

II. — Azione degli alcali diluiti sulla farina di *Sulla* spossata con acqua.

Per questo trattamento venne adoperata la *Sulla* spossata con acqua, però anche prima che subisse l' azione di questo solvente si ebbe cura di sgrassarla completamente con etere anidro. Il residuo di 100 gr.

(1) Albahary C. R., 1907, CXLIV, pag. 1232.

(2) Scurti e De Plato, *Staz. Sper. Agr. Ital.*, 1908, pag. 435.

di *Sulla* secca che aveva subito così l'azione dell'etere e dell'acqua, fu introdotto in un pallone da 2 litri e addizionato di cc. 1600 di NaOH al 0,06-0,07 %. Dopo aver lasciato l'alcali in contatto con la sostanza per 6 ore, agitando di tanto in tanto, il liquido fu portato a volume con acqua, agitato e dopo breve riposo filtrato.

Nel liquido così ottenuto, esente di zuccheri riduttori, si determinò il residuo secco, le sostanze azotate e le ceneri (1), calcolando per differenza le sostanze estrattive non azotate.

I risultati ottenuti riferiti a sostanza secca sono stati i seguenti:

Composizione della parte solubile negli alcali diluiti.

Sostanze solubili totali (dal residuo secco)	%	8,30
Sostanze azotate (calc. come proteine col 16 % di azoto) .	»	1,87
Sostanze minerali (dalle ceneri)	»	2,70
Sostanze estrattive non azotate (per differenza)	»	3,73

Dati questi risultati il punto da chiarire era la natura delle sostanze estrattive non azotate che in quantità non trascurabile l'alcali sottrae alla *Sulla* già spogliata con l'acqua dalle sostanze solubili.

Un indizio sulla loro natura ci ha fornito il comportamento nella distillazione con acido cloridrico (d. 1,06), poichè trattate con questo acido nelle opportune condizione perchè potesse dai pentosani ottenersi furfurolo, esse hanno fornito notevoli quantità di

(1) Le ceneri risultano naturalmente dalla somma delle sostanze minerali sottratte dall'alcali, con quelle contenute nel liquido impiegato come solvente.

questa aldeide e precisamente per 300 cc. di liquido gr. 0,150 di furfurolfloroglucide, corrispondente ad un contenuto in arabano dell'1 % di sostanza secca.

La soluzione inoltre, la quale nè direttamente, nè dopo riscaldamento con HCl a 70° riduceva il Fehling, lasciata a ricadere con HCl diluito per mezz'ora (nella proporzione di 15 cc. di HCl dens. 1,120 per 100 cc. di liquido) fornì una quantità di zuccheri riduttori che calcolati come glucosio, portavano ad un contenuto di 0,54 % di sostanza secca.

Ne segue che la porzione di sostanze estrattive non azotate che viene asportata dagli alcali diluiti e che si aggira intorno al 4 % della sostanza secca, consta di anidridi di pentosi ed esosi, che resistono all'azione dissolvente dell'acqua, ma passano in soluzione per opera degli alcali diluiti. Verosimilmente molecole di veri e proprii zuccheri saranno in forma di siffatti composti considerati insieme ad acidi di idrati di carbonio.

III. — Azione degli acidi minerali diluiti sulla farina di *Sulla* spossata con l'acqua e con gli alcali diluiti.

Per studiare l'azione degli acidi minerali diluiti venne preparata una sufficiente quantità di materiale appropriato. A tal uopo gr. 2500 di polvere di steli di Sulla furono estratti tre volte con etere; la sostanza sgrassata venne trattata con Na OH diluita al 0,06-0,07 % in grandi recipienti fino ad asportare la parte solubile negli alcali diluiti, poi lavata con acqua fino ad assenza di reazione alcalina e infine con alcool e con etere.

La sostanza ottenuta dopo siffatti trattamenti dimostrò all' analisi la composizione seguente:

Composizione della parte insolubile in acqua e alcali diluiti.

Cellulosa rif. a sostanza secca	%	55,21
Sostanze azotate (N × 6,25)	»	4,18
Ceneri	»	3,40
Sostanze estrattive non azotate (per diff.) .	»	37,21
		100.00

Pentosani % 22,67.

Come si rileva dalla percentuale di cellulosa la farina di *Sulla* nello spossamento con etere, acqua e alcali, perde circa 34 % della sua sostanza.

In un tal prodotto noi abbiamo incominciato a studiare l' azione dell' acido solforico a diverse diluizioni.

Azione dell' acido solforico diluito.

A tal uopo diverse porzioni di 10 gr. di sostanza finamente polverizzata, passata allo staccio di 1 mm. e seccata, vennero trattate con 200 cc. di acido solforico diluito in un palloncino da 400 cc. circa mantenendo il tutto a moderata ebullizione per 3 ore circa. Dopo raffreddamento si portò la massa indisciolta sopra un filtro seccato e pesato, si lavò con acqua fino a scomparsa della reazione acida, si seccò e pesò. Nel filtrato portato a volume furono determinati gli zuccheri riduttori.

Le seguenti cifre dimostrano il comportamento della sostanza in questione verso l' acido solforico alla diluizione dell' 1, 2, 5 e 8 %.

Comportamento della *Sulla* spossata con acqua e alcali verso l'acido solforico diluito.

Acido solforico diluito ad	Sostanza indisciolta %	Sostanza disciolta (per differenza) %	Zuccheri riduttori %
1 %	78,0	22,0	5,2
2 »	74,9	25,1	8,0
5 »	70,1	29,9	13,6
8 »	67,0	33,0	15,5

Da queste cifre risulta che l'acido solforico anche molto diluito attacca determinati composti della Sulla *con formazioni di non indifferenti quantità di composti zuccherini.*

Allo scopo di vedere fino a qual punto la *cellulosa* della *Sulla* resistesse all'azione idrolizzante dell'acido, noi abbiamo nella parte indisciolta determinato il contenuto in cellulosa, seguendo il processo di König alla glicerina solforica.

A tal uopo 3 gr. della sostanza già secca vennero messi in un pallone asciutto di vetro di Jena, vi si aggiunsero 200 cc. di glicerina (p. sp. 1,230) contenente per litro 20 gr. di acido solforico concentrato, si adattò il pallone ad un refrigerante, si portò alla ebullizione e si mantenne per circa un'ora. Poi si lasciò raffreddare a 80-90°, si diluì il liquido con 200-250 cc. di acqua bollente e si filtrò subito su filtrò di amianto. Dopocchè tutto il residuo fu portato sul filtro, si lavò con 300-400 cc. di acqua bollente, poi con

50 cc. di alcool al 93 per cento in volume e da ultimo con una miscela calda di alcool ed etere fino a che il liquido che filtrava passò incoloro.

Si portò poi il filtro di amianto in una capsula di platino, si essiccò fino a costanza di peso, si pesò, poi si calcinò fino a totale scomparsa di particelle di carbonio e si tornò a pesare. I risultati ottenuti dalla differenza di peso e che rappresentano la cellulosa esente di ceneri, riferiti a 100 sono stati i seguenti:

Comportamento della cellulosa verso l' acido solforico diluito.

Sulla che aveva suíbto l'azione dell' H_2SO_4 al	Cellulosa nella parte indisciolta %	Cellulosa riferita a 100 parti della sostanza iniziale
1 %	73,09	57,0
2 »	75,85	56,8
5 »	76,84	53,8
8 »	76,21	51,0
Sostanza iniziale	55,21	55,2

Queste cifre dimostrano come verso l' acido solforico all' 1, al 2 e anche al 5 % la cellulosa della Sulla rimane praticamente inalterata resistendo abbastanza bene all' azione idrolizzante dell' acido. Solo una concentrazione superiore determina l' inizio del processo idrolitico. Conseguenza di tutto ciò è che nel 30 % di sostanza che l' acido al 5 % toglie agendo per 3 ore, alla Sulla precedentemente trattata con etere, Na OH al 7 % acqua e alcool, non va considerata affatto la sostanza tipicamente cellulosica.

Gli zuccheri quindi rivelati dal Fehling e oscillanti nelle quattro diluizioni provate dal 5,2 al 15,5 °|₀ provengono dunque prossochè interamente dalla *emicellulosa* assai meno resistente della vera cellulosa all'azione degli acidi minerali.

Il comportamento delle sostanze azotate verso l'acido di analoga concentrazione ci ha indicato che, nelle concentrazioni superiori, ai composti zuccherini si accompagnano sensibili quantità di composti azotati provenienti da una incipiente demolizione delle sostanze proteiche.

Il seguente quadro mette in evidenza l'azione dell'acido solforico verso le sostanze albuminoidee.

Comportamento delle sostanze albuminoidee della *Sulla* verso l'acido solforico diluito.

Sostanza trattata con acido solforico	Azoto nella parte indisciolta %	Azoto riferito a 100 parti della sostanza iniziale
1 %	0,78	0,61
2 »	0,81	0,60
5 »	0,63	0,44
8 »	0,58	0,38
Sostanza iniziale	0,68	0,68

Queste cifre dimostrano che l'azione dell'acido solforico sulle sostanze albuminoidee della Sulla (insolubili in alcali) trascurabile per una diluizione dell'acido all'1 e al 2 °|₀, diventa invece sensibile per una concentrazione superiore.

Segue da tutto questo che per lo studio dei composti insolubili che accompagnano la cellulosa della sulla, noi abbiamo nell'acido solforico al 2 % il reattivo più appropriato, poichè esso è atto a catalizzare l'idrolisi della emicellulosa della *Sulla* senza attaccare, per lo meno di una maniera sensibile, nè la vera cellulosa, nè le sostanze proteiche con cui la emicellulosa si trova associata.

Fissate così le condizioni migliori per lo studio delle sostanze ternarie in questione, siamo passati a ricercare più davvicino i prodotti dell'azione idrolitica dell'acido solforico.

Sulla *emicellulosa.*

A tale scopo abbiamo trattato con acido solforico al 2 % a ricadere per 3 ore 1 Kg. della sostanza spossata con acqua, alcali, alcool ed etere, come precedentemente abbiamo detto. Il liquido separato per filtrazione dalla parte insolubile, venne neutralizzato esattamente con barite, filtrato e quindi concentrato nel vuoto fino a ridurne notevolmente il volume.

Il liquido giallo bruno così ottenuto fu addizionato di acetato basico di piombo, che determinò la formazione di un precipitato abbondante. Raccolto su filtro alla pompa, lavato e poi decomposto con una corrente di idrogeno solforato, esso fornì un liquido giallognolo, che concentrato fino a piccolo volume si lasciò riconoscere come un miscuglio di prodotti intermedi fra l'emicellulose originaria e i vari composti zuccherini. Infatti lasciato sopra acido solforico nel vuoto, lasciava indietro una sostanza gommosa, la quale riduceva il Fehling ed impediva all'ammoniaca di precipitare l'idrato ferrico dalle soluzioni di percloruro di ferro, al pari cioè

della glicerina, dell'ac. tartarico, del glucosio e in generale di tutti i composti ricchi in ossidrili.

Si trattava dunque di composti di natura zuccherina precipitabili dall'acetato basico di piombo. La loro particolare natura si rese evidente nella distillazione con ac. cloridrico densità 1,06 e nel comportamento verso l'acido nitrico, densità 1,15.

Infatti gr. 1,761 della sostanza secca distillati con ac. cloridrico d. 1,06 fornirono per successivo trattamento con floroglucina gr. 0,2710 di floroglucide corrispondenti a gr. 0,2660 di pentosani calcolati come arabano, cioè pari a un contenuto in sostanza secca °|₀ di 15,10.

Ossidata con ac. nitrico nelle condizioni in cui dal galattosio, risp. dai galattani si ottiene ac. mucico, essa fornì notevoli quantità di questo acido, la cui natura venne ben presto riconosciuta ai caratteri di solubilità, al punto di fusione (P. F. 204°) e all'analisi elementare

Gr. 0,2282 di sostanza fornirono gr. 0,2882 di CO^2 e gr. 0,1056 di H^2O, da cui si calcola in 100 parti.

trovato	calcolato per $C^6H^{10}O^8$
C = 34,44	C = 34,28
H = 5.14	H = 4,76

La sostanza gommosa che precipita con l'acetato basico di piombo constava adunque di un miscuglio di anidridi zuccherine fra cui poterono essere riconosciuti dei pentosani e dei galattani.

Il liquido zuccherino da cui era stata separata la sostanza gommosa su descritta, spiombato con idrogeno solforato, fu svaporato nel vuoto fino a consistenza sci-

ropposa. Essa come era facile prevedere dava con ac. cloridrico e floroglucina la reazione dei pentosi e trattato con ac. nitrico d. 1.15 fornì al pari della gomma precipitata dall'acetato basico di piombo, acido mucico.

Come nel primo caso il prodotto di ossidazione fu identificato anche qui ai caratteri di solubilità, al punto di fusione (P. F. 205°) e all'analisi elementare:

Gr. 0,2570 di sostanza foruirono gr. 0,3196 di CO^2 e gr. 0,1200 di H^2O. In 100 parti

trovato	calcolato per $C^6H^{10}O^8$
C = 33,91	O = 34,28
H = 5,18	H = 4,77

Dunque avevamo presenza di galattosio e di un pentoso. Per decidere se trattavasi di arabinosio o di xilosio noi avevamo pensato di ricorrere ad una separazione degli zuccheri per cristallizzazione dalla soluzione alcoolica ottenuta spossando con alcool a 95° bollente. Non essendo però dal liquido alcoolico riusciti ad ottenere per lento svaporamento su ac. solforico gli zuccheri cristallizzati, siamo ricorsi al saggio diretto, sciogliendo 20 gr. di sciroppo in circa 150 cc. di alcool a 80° e addizionandolo di una sufficiente quantità di benzilfenilidrazina sciolta in alcool a 75° In seno al liquido lasciato sopra ac. solforico non tardarono a formarsi in notevole quantità dei cristalli aghiformi che furono tosto separati dalla parte liquida e lavati con alcool a 95°.

Con ac. cloridrico e floroglucina essi sviluppavano una intensa colorazione rosso-ciliegia, ciò che dimostrava la presenza di derivati pentosici e precisamente di arabinosio. Però noi dobbiamo qui aggiungere che il prodotto principale della reazione non era affatto

l'arabinoso-benzilfenilidrazone, ma un altro derivato che dopo purificazione per ripetute cristallizzazioni con alcool a 95°, fuse esattamente a 160°-161° e si dimostrò all'analisi più ricco in azoto fornendo 10,20 — 10,47 %₀ di questo elemento.

Così riassumendo, per trattamento con ac. solforico al 2 % della Sulla già spossata precedentemente con acqua, alcali, alcool ed etere, si ottiene un liquido zuccherino, in cui accanto ad arabinosio e galattosio si riscontrano derivati anidridici di questi due zuccheri, evidentemente formatesi per incompleta idrolisi.

Non va escluso naturalmente che accanto a questi composti che costituiscono la massa principale siano presenti altri composti zuccherini e loro anidridi.

CONCLUSIONE.

Concludendo possiamo dire che le cosidette sostanze estrattive non azotate che si trovano nei fieni constano di un miscuglio di composti appartenenti a tre gruppi distinti di derivati. Il primo sarebbe costituito da veri e proprî zuccheri, in parte monosaccaridi, a 5 o a 6 atomi di carbonio e in parte disaccaridi; il secondo gruppo da anidridi zuccherine formatesi per condensazione più avanzata dei varî monosaccaridi, fra cui pare però si possa escludere il glucosio la cui attitudine a produrre composti fortemente condensati sembra conduca di regola alla formazione della cellulosa.

Il terzo gruppo finalmente sarebbe costituito da composti di natura acida appartenenti con tutta probabilità al gruppo degli acidi di idrati di carbonio.

Ciò in generale; nel caso particolare della *Sulla* le varie sostanze estrattive non azotate ascendenti nel

vegetale da noi esaminato a 46,38 % risulterebbero così ripartite:

	Per 100 di sostanza secca
Glucosio, levulosio e arabinosio (1)	7,42
Saccarosio	2,93
Galattani, arabani, ecc. solubili nella NaOH al 0,06 %	3,73
Acidi organici liberi	0,67
Composti di natura acida sotto forma di sali . .	8,43
Galattani, arabani, ecc. insolubili in alcali ma idrolizzabili dall'H_2SO_4 diluito (per diff.)	23,20
	46,38

I 15,54 % di pentosani consterebbero di	
Arabinosio libero	0,63
Arabani solubili in NaOH al 0,06 %	1,00
Arabani, insolubili ma idrolizz. dall'H^2SO^4 dil.	13,91
	15,54

Questi risultati mentre da un lato dimostrano come debba essere inteso il concetto di sostanze estrattive non azotate nei fieni, servono in pari tempo ad illustrare una delle nostre migliori foraggiere.

I risultati ottenuti danno piena ragione del pregio in cui, a buon diritto, essa è tenuta, e al quale non poco contribuisce la natura delle sostanze astrattive non azotate. Come abbiamo esposto esse risultano infatti composte in parte da veri e proprî zuccheri di alto valore nutritivo (zucchero invertito e saccarosio) e in parte da sostanze capaci di scindersi con facilità sotto

(1) Il pentoso non identificato della parte solubile può essere riguardato, dopo i risultati ottenuti nella parte insolubile, con tutta attendibilità come arabinosio.

l'azione degli acidi diluiti, e consegnentemente dei fermenti solubili con formazione di composti zuccherini di ottimo impiego nell'economia animale, particolarmente per ciò che riguarda il galattosio.

Finalmente anche la parte acida, per le considerazioni altrove esposte, sembra partecipi anch'essa nel tenere alto il valore nutritivo del mangime.

Sul modo con cui va interpretata la presenza di questi varî composti nello stelo riferiremo in una prossima nota.

S. DE GRAZIA

Sulla efficacia dei concimi salini solubili

nei climi siccitosi

L'efficacia delle concimazioni con sali artificiali risulta nelle terre di paesi a clima asciutto notevolmente imferiore e, quel che è più, men sicura che non quando le condizioni climatiche sieno tali da mantenere nel suolo, anche nei mesi estivi, un discreto grado di umidità.

Dei numerosi fattori, capaci di far variare, in genere, la utilità dei detti concimi solubili, sono stati invocati, per spiegare l'accennata scarsa e mal sicura efficacia, principalmente quelli che si riferiscono alla soverchia concentrazione delle soluzioni acquose circolanti nel terreno.

Delle influenze, che può esercitare la elevatezza della concentrazione di tali soluzioni, sono state prese in considerazione quasi esclusivamente quelle relative ai processi osmotici che han sede nelle radici della pianta a contatto delle soluzioni saline del terreno, processi, i quali verrebbero ad essere intralciati dalla soverchia concentrazione di queste ultime, od anche impediti.

Tali spiegazioni, fornite da taluni, non sono state mai confortate, però, da alcuna dimostrazione diretta.

Che le ragioni della scarsa o mancata efficacia dei

concimi salini solubili in climi asciutti, fossero da ricercarsi fra quelle più strettamente collegate alla scarsezza di acqua nel terreno, può almeno sembrar logico. Non, però, era detto che essi concimi si comportino in tal modo per la soverchia salinità che essi determinano nel suolo e, men che meno, potevasi arguire come e quanto nuoccia direttamente oppur no alle piante, se si tratti o meno di fenomemi osmotici ecc.: tutto ciò era ancora da studiare e, quel che è più, da sperimentare.

Pertanto, abbiamo istituito:

I. Uno studio bibliografico di tutto quanto attualmente si conosce in fisiologia, in chimica ed in agraria, che possa mettere in luce le questioni fondamentali ch' è necessario si tengan presenti nella trattazione dell' argomento propostoci.

II. Esperienze di vegetazione in laboratorio ed in piena terra.

III. Uno studio delle variazioni che la concentrazione delle soluzioni acquose circolanti nel terreno subisce in seguito all' aggiunta dei vari concimi salini.

La prima e la terza parte di tale lavoro non sono tutt' ora ultimate e perciò esse saranno oggetto di una prossima pubblicazione: nella presente Nota, non esponiamo che le esperienze di vegetazione in vasi ed in piena terra.

Esperienze in vasi.

Trattandosi di sostanze solubili e quindi facilmente asportabili dalle acque di pioggia in esperienze di campo non si può esser sicuri di porre le coltivazioni in quelle condizioni di salinità del terreno che si vogliono

mantenere abbiamo ritenuto opportuno cominciare con delle esperienze in vasi.

Queste prime prove miravano a stabilire quale salinità dell' acqua circolante nel terreno tornasse più conveniente o fosse capace di tollerare la segala, in determinate condizioni di umidità.

Ci siamo serviti di 39 cilindri di vetro, avvolti in carta nera (per impedire lo sviluppo di alghe), del diametro di centimetri 15 circa, capaci di contenere kg. 2 di terra, i quali furono riempiti con terreno sabbioso di origine vulcanica, assai scarso di materiali fini e che all' analisi dava i seguenti risultati:

Analisi meccanica.

Scheletro 5 mm.	gr.	14.0
» 4 »	»	4,3
» 3 »	»	39,5
» 2 »	»	107,0
» 1 »	»	414,6
	»	579,5
Terra fina	»	420,5
	Totale	1000,0

Analisi fisico chimica (Schloesing).

Umidità a 110°	%	gr.	4,12
Argilla e sostanze arg.	»	»	0,97
Calcare	»	»	0,70
Sabbia e silicati	»	»	93,11
Perdite per calcinazione	»	»	2,72

Analisi chimica sommaria.

	sol. in ac. ac. 5 %	sol. in HCl boll.
Anidride fosforica	% tracce	0,38
Ossido di potassio	» 0,17	3,82
Ossido di calcio	» 0,23	2,90
Azoto totale	» 0,061	

Le esperienze vennero eseguite in una piccola serra annessa al Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola Sup. di Portici. Vennero adoperati 21 seme per ciascun vaso, accuratamente scelti, interrandoli a 2 cm. I sali che costistuivano oggetto di studio furono: Nitrato di sodio, Solfato di ammonio, Cloruro di potassio, Solfato di potassio.

Cento grammi del terreno da noi adoperato erano capaci di ritenere per imbizione (metodo di Schübler) gr. 30.2 di acqua: le umidità prese in considerazione, nelle quali si mantenne il terreno nei vasi durante tutto il corso delle esperienze, mediante periodiche aggiunte di acqua potabile (del Serino) si fecero corrispondere al 20, al 40 ed al 60 $^0/_0$ di tale quantità di acqua. Data, però, la necessità di una giusta proporzione di acqua per assicurare una buona germinazione di semi, non che una certa uguaglianza di sviluppo iniziale delle piante di tutti i vasi, la serie col 20 $^0/_0$ si mantenne nelle condizioni di umidità della serie successiva per i primi 20 giorni dell' esperienza, dopo i quali, durante 4 o 5 giorni, si ricondussero le umidità a quelle prestabilite.

All' aerazione dei vasi si provvide con dei tubi di vetro ripiegati ad angolo ottuso, poggianti sul fondo di quelli ed uscenti fuori dalla superficie del terreno.

I sali furono somministrati in soluzione: due giorni prima della semina ed in una volta; gli ultimi tre dopo 40 giorni dalla stessa epoca e in due volte (a distanza di 6 giorni) il primo. Le loro quantità, superiori in genere a quelle usate nella pratica, determinate in base all' unità di superficie (1) e tali da

(1) La superficie del terreno nei vasi era di 200 cmc. circa.

fare ottenere delle concentrazioni forti anche nei casi di soverchia umidità del terreno, si stabilirono in ragione di circa 200 kg. 500 o 1000 per ettara, per tutti e quattro i concimi, e cioè, gr. 0,4, 1,0, 2,0 per vaso.

Allo scopo di vedere se la maggiore o minore umidità del terrene non che il diverso grado della sua salinità influissero sulla energia germinativa (1) dei nostri semi, abbiamo eseguito le seguenti osservazioni:

Umidità relativa al potere d'imbibizione.

Qualità del sale	Quantità del sale		40 0[0] (2)			60 0[0]		
	per ettara Kg.	per vaso gr.	semi germinati dopo giorni			semi germinati dopo giorni		
			4	7	12	4	7	12
Nitrato sodico. . . .	200	0,4	7	14	tutti	7	16	tutti
»	500	1,0	3	13	»	6	17	20
»	1000	2,0	5	11	»	8	14	19
Solfato ammonico . .	200	0,4	4	14	»	2	15	tutti
» . .	500	1,0	6	18	»	5	19	»
» . .	1000	2,0	8	13	»	7	18	»
Cloruro potassico . .	200	0,4	3	11	»	6	14	»
» . .	500	1,0	2	16	»	3	16	20
» . .	1000	2,0	5	10	20	6	12	tutti
Solfato potassico. . .	200	0,4	7	13	20	4	17	»
» . . .	500	1,0	6	16	19	7	16	»
» . . .	1000	2,0	3	9	tutti	2	16	»
Nessun sale	—	—	8	15	20	6	18	»

(1) Il termine « germinati » del prospetto indica l'uscita delle plumule dal terreno.

(2) Le cifre di queste tre colonne sono la media di due saggi, uno dei quali fu, in seguito, ricondotto al 20 di umidità.

La germinazione dei semi di segala ebbe ad avvantaggiarsi ben poco di una maggiore umidità del terreno. La presenza di qualsiasi sale e la quantità del medesimo non poterono influire menomamente sulla energia germinativa dei semi stessi.

I semi non germinati, dopo 15 giorni, furono rimpiazzati da piantine di segala, a cui appositamente si era provveduto sin dall' inizio delle esperienze. Com' è noto, il trapiantamento induce quasi sempre un accestimento più attivo. Ma noi di tal fatto, che, riferito a uno o due individui, non apporta se non piccoli errori, non abbiamo creduto tener conto.

Dal giorno della semina (25 marzo) a quello della raccolta trascorsero 80 giorni. Questa venne eseguita all' epoca in cui la maggior parte delle piantine avevano cominciato ad emettere la spiga. Facciamo notare, a tal proposito, che il maggior numero di spighe emesse si riscontrava nella serie di saggi mantenuta con la umidità più bassa; mentre nessuna differenza esisteva fra le altre due serie.

Le piantine vennero tagliate a due o tre millimetri dal colletto e fatte seccare all' aria. Dal contenuto poi di ciascun vaso furono isolate le radici mediante un getto d' acqua e, dopo un accurato lavaggio, vennero diseccate al sole e pesate.

Le cifre ottenute sono le seguenti :

Acqua nel terreno relativa al potere d'imbibizione.

Qualità del sale	Quantità del sale		20 0/0			40 0/0			60 0/0		
	per ettara Kg.	per vaso gr.	Materia secca totale	Parte epigea (a)	Parte ipogea (b)	Materia secca totale	Parte epigea (a)	Parte ipogea (b)	Materia secca totale	Parte epigea (a)	Parte ipogea (b)
Nitrato sodico	200	0,4	28,74	10,04	48,70	37,22	18,76	18,46	32,80	19,92	12,88
»	500	1,0	35,05	12,95	22,10	39,45	20,71	18,74	28,70	14,95	13,75
»	1000	2,0	38,23	12,90	25,33	39,70	19,80	19,90	35,93	16,93	19,00
Solfato ammonico . . .	200	0,4	22,50	6,70	15,80	30,10	10,10	20,00	27,10	14,75	12,35
» . . .	500	1,0	30,33	11,06	19,27	31,44	15,39	16,05	32,00	11,89	20,11
» . . .	1000	2,0	35,82	12,69	23,13	34,25	17,55	16,70	28,87	12,63	16,24
Cloruro potassico. . . .	200	0,4	14,18	3,98	10,20	20,30	8,93	11,37	21,25	10,25	11,00
»	500	1,0	14,28	2,96	11,32	19,00	9,00	10,00	17,24	8,36	8,88
»	1000	2,0	15,77	6,39	9,38	20,05	9,73	10,32	19,39	8,64	10,75
Solfato potassico	200	0,4	19,21	8,92	10,29	15,22	7,32	7,90	21,00	11,64	9,36
»	500	1,0	17,10	4,10	13,00	19,39	10,01	9,38	17,45	9,45	8,00
»	1000	2,0	16,29	4,01	12,28	19,00	8,29	10,71	18,22	10,97	7,25
Nessun sale.	—	—	15,00	5,18	9,82	19,80	9,80	10,00	18,00	8,62	9,38

Le deduzioni a trarsi dalle cifre della tabella sono le seguenti:

Tutti quattro i sali, sia nelle varie loro quantità, sia nelle diverse condizioni di umidità del terreno, nella pluralità dei casi, han dato un aumento di prodotto.

Tale aumento è tanto maggiore quanto più forte è la dose di concime somministrata, ma ciò limitatamente ai due sali azotati.

Migliore condizione di umidità del suolo si è addimostrata la proporzione del 40 % di quella che il terreno era capace di ritenere per imbizione. Una più alta percentuale di acqua non è riuscita utile nemmeno in presenza di forti dosi di concimi. Una proporzione di acqua corrispondente a circa il 6 % del peso della terra, per quanto abbia permesso la vegetazione della segala, almeno sino al punto in cui furono interrotte le esperienze (emissione dalla spiga), ha determinato un forte squilibrio nello sviluppo della parte epigea. Tale squilibrio è dovuto naturalmente alla necessità, in cui dovrebbero trovarsi le piante, di sviluppare il sistema radicale in modo da potere esplorare tutte le particelle terrose e fruire meglio della scarsa quantità di acqua mantenuta nel terreno.

Esperienze in piena terra.

Le condizioni nelle quali furon condotte le riferite esperienze in vasi rispecchiano certamente molte di quelle che nella pratica si possono verificare, ed i risultati ch' esse han fornito sono tali da poter dare anche conclusioni sufficientemente pratiche. Non si può, però, negare che, appunto per lo stesso rigore, per la stessa costanza delle condizioni, in cui si opera sperimentando

in vasi, lo sperimentatore allontanasi da quel complesso di variazioni dell' ambiente, le quali, se nuocciono all' esattezza di una vera prova sperimentale, in genere, costituiscono bene spesso la causa di discordanze talora assai notevoli fra saggi in vasi e saggi in piena terra.

È così che anche per l' importanza dell' argomento trattato, abbiamo intrapreso una serie di esperienze di campo, procurando, naturalmente, di eseguirle nelle più svariate condizioni, specialmente di terreno. Non potendo però metterci nelle condizioni climatiche proprie di regioni siccitose, fu nostro proponimento eseguire per ogni concime vari saggi con quantità progressive di esso e tener conto delle pioggie cadenti durante il corso delle esperienze. Le varie condizioni delle diverse quantità di concime, colla maggiore o minore abbondanza delle precipitazioni, ci avrebbero permesso di dare ai risultati ottenuti un valore abbastanza approssimato a quello ch' era desiderabile essi possedessero.

Esperienze eseguite nel parco Gussone della R. Scuola superiore di Agricoltura di Portici nel 1902-03.

Ci servì per queste prove in piena terra un appezzamento di terreno pianeggiante, posto nel Parco Gussone prossimo alla sede della Scuola di Agricoltura di Portici.

Un campione del terreno ha fornito all' analisi le cifre seguenti :

Analisi meccanica.

Scheletro 5 mm.	gr.	330
» 4 »	»	25
» 3 »	»	28
» 2 »	»	38
» 1 »	»	62
Terra fina	»	517
	Totale gr.	1000

Analisi fisico chimica (Schloesing).

Argilla e sostanze argillosa	%	gr.	1,252
Sabbia e silicati	»	»	91,620
Calcare	»	»	tracce
Perdite per calcinazione	»	»	5,210
Umidità (igr.) a 100°	»	»	3,280

Analisi chimica sommaria.

Sostanze solubili in acqua a freddo	%	gr.	0,100
Azoto totale	»	»	0,200
Anidride fosforica } sol. in HCI boll.	»	»	0,372
Ossido di potassio } sol. in HCI boll.	»	»	3,870
Ossido di calcio } sol. in HCI boll.	»	»	4,222

I concimi salini presi in considerazione sono stati scelti fra i più comuni, e cioè: nitrato di sodio, solfato ammonico, cloruro e solfato potassico. Siccome, però, proprio in quegli anni parecchie osservazioni e ricerche avevano fatto rilevare come il nitro del Chilì potesse talvolta contenere dosi di perclorato potassico talmente forti da arrecar nocumento alle coltivazioni, abbiamo avuto cura di eseguire i saggi col nitrato di sodio in doppio, uno con nitro commerciale ed uno con nitrato sodico puro.

Il terreno venne sistemato in parcelle quadrate, di m. 4 di lato, separate fra loro da viali larghi da m. 1,50 ad 1,75, il cui livello era più basso di quello delle aiuole di poco più di 10 centimetri.

A tutte le aiuole, oltre i concimi salini, venne somministrato del perfosfato minerale in ragione di 200 kg. per ettara e del letame di vacca bene smaltito contenente 0,51 % di azoto totale e 0,81 % di ossido di potassio, in ragione di 100 quintali.

La pianta scelta è stata la segala, come quella che, fra le graminacee più comuni, suole vegetare assai bene nei terreni vesuviani.

Rispetto alla quantità di seme adoperato, si è creduto opportuno esser parchi, non avendo le esperienze alcuna indole economica e volendo risparmiare le piante, più che fosse possibile, da qualunque dei mali che l' eccessivo aduggiamento causa, in ispecie, da forti concimazioni azotate, apporta loro o favorisce. Si usarono dunque 87 litri circa per ettara. La semina venne eseguita dal 17 al 20 dicembre, a righe distanti fra loro cm. 21. Un ettolitro del seme adoperato pesava kg. 75,2.

Durante il corso della vegetazione, vennero fatte due accuratissime zappature, valevoli anche da scerbature.

Le quantità dei concimi somministrate sono state di 200, 400, 600, 800 e 1000 chilogrammi in ragione di ettara di superficie. Le quattro epoche scelte pel loro spargimento, durante la primavera, sono state subordinate, una ad una, agli intervalli di tempo trascorsi dal giorno dell' ultima pioggia, non che alle previsioni dello stato del tempo: ciò perchè volevasi evitare, da un canto, il rimaner inattivi dei sali somministrati, e dall' altro, la loro possibile perdita per causa di forti pioggie.

La mietitura venne eseguita il 17 giugno, tagliando i culmi a 10 o 15 centimetri dal suolo. La trebbiatura, ch' ebbe luogo 6 giorni dopo, fornì i dati della seguente tabella.

Prodotto.

CONCIMI	Quantità dei concimi	Totale Kg.	Semi Kg.	Paglia per differenza	Semi Kg. per per ettaro	Semi El. per ettaro	Peso di un ett. di semi (Brauer)
Solfato potassico	200	10,0	3,00	7,00	1875	25,1	74,6
	400	9,2	2,92	6,28	1735	23,0	75,2
	600	8,0	2,74	5,26	1712	22,6	75,5
	800	8,0	2,74	5,26	1712	22,5	75,8
	1000	8,6	2,79	5,81	1743	22,7	76,8
Cloruro potassico	200	7,6	2,26	5,34	1412	18,9	74,1
	400	8,5	2,70	5,80	1687	22,4	75,2
	600	8,9	2,97	5,93	1856	24,7	74,9
	800	6,4	2,17	4,23	1356	17,9	76,0
	1000	6,0	2,16	3,84	1350	17,6	76,6
Nitrato sodico comm.	200	11,2	3,61	7,59	2256	29,8	75,5
	400	13,9	4,34	9,56	2712	35,7	75,8
	600	17,1	5,62	11,48	3512	46,8	74,9
	800	18,9	5,74	11,16	3587	48,4	74,1
	1000	19,0	5,24	13,76	3275	44,6	73,3
Nitrato sodico purissimo	400	13,3	3,81	9,49	2381	32,4	73,3
	600	16,5	4,86	11,64	3037	40,9	74,1
	800	19,0	5,50	13,50	3437	47,0	73,0
	1000	16,5	4,93	11,57	3081	42,2	73,0
Solfato ammonico	200	9.5	2,67	6,83	1668	22,7	73,5
	400	13,6	3,75	9,85	2343	31,8	73,5
	600	17,4	4,58	12,82	2862	39,0	73,3
	800	19,4	4,99	14,41	3118	42,5	73,3
	1000	17,9	4,77	13,13	2981	41,2	72,2
Senza concimi	0	7,3	2,37	4,93	1481	19,7	75,2
	II	8,00	2,45	5,55	1531	20,1	75,8
	XVI	7,6	2,44	3,16	1525	20,3	74,9

La somministrazione dei quattro concimi adoperati, $NaNO_3(KCl,K_2SO_4)$ ed $(NH_2)2SO_4$, ha causato, nella maggior parte dei casi, un aumento di prodotto. Il quale aumento, per le serie di parcelle concimate con i sali azotati è, quasi sempre, tanto più elevato quanto più forte è la dose del concime. Una diminuzione, invece, si è verificata per le due più forti concimazioni con cloruro potassico. Della diversa azione dei due nitrati, puro l' uno, impuro l' altro, abbiamo detto altra volta: qui basta far rilevare che le due serie di risultati da essi ottenute, sono perfettamente concordanti.

Quantunque il clima del Napoletano non appartenga alla categoria dei siccitosi dal puuto di vista della distribuzione delle pioggie, presenta, in paragone di quelli, una discreta somiglianza. Tuttavia in questo anno si ebbero notevoli precipitazioni, anche durante la primavera, come si rileva dai seguenti dati che ci ha fornito l' Osservatorio annesso alla Scuola di Portici.

Dicembre	mm.	95.5
Gennaio	»	118.5
Febbraio	»	100.9
Marzo	»	81.9
Aprile	»	90.2
Maggio	»	41.8

Il 10 di Maggio si sono prelevati dei campioni di terreno che dovevano servire allo studio della concentrazione delle soluzioni acquose circolanti nel terreno: ma di ciò diremo più in là.

Esperienze eseguite nel campo sperimentale di Pomigliano d' Arco presso Napoli 1904-1905.

Nell' intento di assicurare, almeno in parte delle aiuole sperimentali, forti concentrazioni delle soluzioni acquose circolanti nel terreno, anche se l' andamento della stagione presentava una non grande scarsezza di pioggie primaverili, abbiamo voluto quest' anno estendere le prove a quantità di concimi ancora più forti di quelle dell' anno precedente, a quantità persino doppie.

Il terreno, in cui vennero eseguite le esperienze, presentava notevoli differenze di fronte a quello del Parco Gussone: più profondo sopratutto e poi meno permeabile e avente delle caratteristiche proprie dei terreni argillosi. L' analisi di esso ha fornito le seguenti cifre:

Analisi meccanica

		Suolo (50 cm.)	Sottosuolo (a 100 cm.)
Scheletro 5 mm.	gr.	14.50	29.94
» 4 »	»	9.88	13.15
» 3 »	»	13.42	19.82
» 2 »	»	27.00	40.75
» 1 »	»	87.00	90.20
Totale scheletro	»	151.80	193.86
Terra fina »	»	848.20	806.14
Totale	»	1000.00	1000.00

Analisi fisico-chimica

Umidità	%	gr.	4.49	5.26
Argilla	»	»	4.28	4.71
Sabbia silicea	»	»	83.35	79.37
Calcare	»	»	tracce	tracce
Perdita per calcinazione .	»	»	3.62	3.05

	Acqua trattenuta da 100 grammi di terra (Schübler)	Capillarità (Haberlandt)		Perdite in acqua che subicse il terreno bagnato per essicamento in istufe a 40° per un ora. (% dell'acqua del terreno)
		Tempo occorso all'acqua per salire nel tubo: minuti primi.	Acqua trattenuta: % della terra contenuta nel tubo.	
Suolo	50.55	30	40.8	5.04
Sottosuolo	53.20	30	42.2	5.20

Analisi chimica sommaria.

Per cento di terra fina seccata all'aria	Suolo			Sottosuolo		
	Solubile in ac. acetico al 5 0/0	Solubile in ac. clorid. al 5 0/0	Totale	Solubile in ac acetico al 5 0/0	Solubile in ac. clorid. bollente	Totale
Anidride fosforica	tracce	0,46	—	tracce	0,44	—
Ossido di potassio	0,33	4,72	5,18	0,39	4,17	5,29
Ossido di calcio	0,38	5,59	9,05	0,33	3,33	8,34
Azoto totale	—	0,17	—	—	0,10	—

Il terreno, essendo lievemente inclinato, le parcelle quadrate, di m. 5 di lato, vennero sistemate in modo che la loro superficie si presentasse perfettamente orizzontale e ben livellata. Il ristagno di acqua era nello stesso tempo impedito, almeno negli strati superficiali del suolo, poichè il livello delle aiuole veniva ad esser più elevato di quello dei viali di almeno 10 centimetri. I viali che separavano le aiuole erano larghi da m. 1,25 ad 1,75, tali, cioè, da evitare che i concimi salini di una passassero, per azione delle pioggie, in altra aiuola.

A tutte le aiuole, indistintamente, venne somministrato del perfosfato minerale (17,91 0/0 di P_2O_5) in ragione di 200 chilogrammi per Ha. e dello stallatico di vacca (0,46 0/0 di N) in ragione di 200 Q.li.

La semina della segala fu fatta il 10 gennaio, a

righe distanti fra loro 25 cm., adoperando 80 litri circa di semente per ettara.

Lo spargimento dei concimi salini venne eseguito in tre volte, nel marzo e nell' aprile, evitando di porne troppo ai bordi delle parcelle, allo scopo di impedire, quanto più fosse possibile, eventuali perdite. Dei due sali potassici, però, la metà fu sparsa e sotterrata prima della semina.

Siccome era prevedibile un allettamento della segala — addirittura letale in buona parte dei saggi — mentre nelle esperienze nostre non dovevasi tener conto dell' azione dei concimi azotati, si provvide alla applicazione, nelle singole aiuole, di alcuni fili di ferro zincato, formanti un reticolato, a maglie quadrate di 1 metro circa di lato, posto all' altezza di quasi 90 cm. Il 15 Maggio furono prelevati i campioni di terreno che dovevano servire alla determinazione della sua umidità e della salsedine.

Essendo che le concimazioni azotate, specie se forti, inducono un certo ritardo nella maturazione dei semi, la mietitura, e quindi la trebbiatura, vennero eseguite durante vari giorni, attendendo, cioè, che le spighe fossero giustamente mature in tutti gli esperimenti.

Le dosi di sale adoperate e i prodotti ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

	Qualità dei concimi e loro quantità per ettara		Prodotto Totale	Prodotto Paglia	Prodotto Semi	Rapporto $\frac{a}{b}$ fra semi (a) e paglia (b)
1	Cloruro potassico .	200	17,7	11,800	5,900	0,50
2	»	400	16,6	10,890	5,710	0,52
3	»	600	17,0	10,980	6,020	0,54
4	»	800	17,7	11,465	6,235	0,54
5	»	1000	16,7	10,590	6,110	0,57
6	»	1200	17,0	10,500	6,500	0,61
7	»	1400	15,8	9,575	6,225	0,65
8	»	1600	16,0	9,570	6,430	0,67
9	»	1800	15,0	9,065	5,935	0,65
10	»	2000	14,2	8,420	5,780	0,68
11	Solfato potassico .	200	17,0	11,180	5,820	0,52
12	»	400	17,5	11,510	5,990	0,52
13	»	600	17,2	11,090	5,910	0,53
14	»	800	17,2	11,200	6,000	0,53
15	»	1000	16,8	10,580	6,220	0,58
16	»	1200	17,0	10,525	6,475	0,61
17	»	1400	17,6	11,160	6,440	0,57
18	»	1600	16,7	10,400	6,300	0,60
19	»	1800	17,7	10,975	6,725	0,61
20	»	2000	16,9	10,410	6,490	0,62
21	Nitrato sodico . .	200	20,0	12,58	7,42	0,58
22	»	400	24,0	15,45	8,55	0,55
23	»	600	24,0	14,73	9,27	0,62
24	»	800	26,8	17,80	9,00	0,50
25	»	1000	27,9	18 05	9,85	0,54
26	»	1200	29,4	20,33	9,07	0,44
27	»	1400	27,5	18,08	9,42	0,52
28	»	1600	29,3	20,40	8,90	0,43
29	»	1800	29,2	19,66	9,54	0,49
30	»	2000	30,8	21,72	9,08	0,41
31	Solfato ammonico .	200	19,5	12,50	7,00	0,56
32	»	400	22,7	14,75	7,95	0,53
33	»	600	25,2	17,65	7,55	0,42
34	»	800	25,8	17,91	7,89	0,44
35	»	1000	27,4	19,83	7,57	0,38
36	»	1200	29,8	20,45	9,35	0,45
37	»	1400	29,0	20 71	8,29	0,40
38	»	1600	29,5	20,58	8,92	0,43
39	»	1800	31,5	21,83	9,67	0,44
40	»	2000	30,3	21,67	8,63	0,39
	Senza concimi . .	—	15,2	10,35	4,85	0,46
	»	—	15,2	10,48	4,72	0,45
	»	—	15,0	10,14	4,86	0,47

Nemmeno in questo secondo anno di esperienze si sono constatate, come si rileva dalle cifre riportate, azioni sensibilmente dannose da parte dei concimi salini sperimentati, nemmeno dalle dosi così forti da corrispondere persino al decuplo di quelle che nella pratica, in media, soglionsi adoperare. In tutti i casi i concimi salini han determinato un qualche aumento di prodotto.

Le pioggie cadute durante il corso delle esperienze sono date dalle cifre seguenti: (Osservatorio di Portici).

Dicembre . .	mm. 220.4	Marzo	mm. 110.0
Gennaio	» 123.6	Aprile	» 82.4
Febbraio	» 193.0	Maggio.	» 69.0

* * *

Un' altra serie di saggi fu nello stesso anno istituita allo scopo di vedere se e quanto avessero potuto influire sui fatti da noi presi in esame, il sovescio (di lupino) e somministrazioni di gesso ovvero di calce: il primo, per la notevole influenza esercitata dalla materia organica sulle proprietà tutte del terreno, le seconde, perchè capaci, com' è noto, di apportare modificazioni importanti nelle soluzioni circolanti nel terreno.

Le condizioni, in cui furono eseguiti questi altri saggi, sono identiche a quelle già descritte per lo stesso anno. Le quantità di concimi adoperati e i prodotti ottenuti risultano dalla seguente tabella, in cui, astrazion fatta dall'azione che hanno avuto il sovescio, la calce ed il gesso, non si nota alcun sensibile nocumento dei concimi salini. Questi anzi hanno determinato, in ogni caso, un qualche aumento di produzione, ed hanno quasi sempre accresciuta la bontà del sovescio, e l'efficacia del gesso o della calce.

	Qualità dei sali e loro quantità per ettara			Prodotto Totale	Paglia	Semi	Rapporto $\frac{a}{b}$ fra semi (a) e paglia (b)
1	Cloruro potassico. .	800	calce	16,2	10,63	5,57	0,52
2	»	1600	»	15,9	10,74	5,16	0,57
3	»	800	gesso	16,2	11,04	5,16	0,46
4	»	1600	»	15,7	10,62	5,08	0,47
5	»	800	sovescio	20,3	13,81	6,49	0,47
6	»	1600	»	20,0	13,58	6,42	0,47
7	Solfato potassico . .	800	calce	16,2	10,73	5,47	0,50
8	»	1600	»	17,0	11,41	5,59	0,49
9	»	800	gesso	16,0	11,11	4,89	0,44
10	»	1600	»	15,0	10,24	4,76	0,46
11	»	800	sovescio	20,0	13,71	6,29	0,45
12	»	1600	»	20,4	13,54	6,86	0,50
13	Nitrato sodico . . .	800	calce	25,5	16,86	8,64	0,51
14	»	1600	»	28,1	18,25	9,25	0,48
15	»	800	gesso	26,3	18,42	7,88	0,42
16	»	1600	»	26,0	18,24	7,76	0,42
17	»	800	sovescio	26,7	18,80	7,90	0,42
18	»	1600	»	26,1	18,69	7,41	0,39
19	Solfato potassico . .	800	calce	24,2	16,07	8,13	0,50
20	»	1600	»	28,8	18,36	10,44	0,56
21	»	800	gesso	25,8	17,19	8,61	0,50
22	»	1600	»	25,8	17,40	8,40	0,48
23	»	800	sovescio	27,2	18,69	8,51	0,45
24	»	1600	»	30,6	21,58	9,02	0,42
25	»	—	calce	15,2	10,10	5,10	0,50
26	»	—	gesso	14,5	10,14	4,36	0,43
27	»	—	sovescio	21,7	15,55	6,15	0,39
28	Senza concimi . . .	—	—	15,2	10,35	4,85	0,46
29	»	—	—	15,2	10,48	4,72	0,45
30	»	—	—	15,0	10,14	4,86	0,47

Esperienze eseguite nel campo sperimentale di S. Alessio presso Roma — Anno 1906 907

Mentre ogni questione compresa nel problema da noi trattato collegasi strettamente alla natura del terreno, riesce, se non necessario, almeno grandemente utile, ripetere le esperienze su terreni di vario tipo, a caratteri più che sia possibile svariati. Perciò, i saggi istituiti in questo anno vennero eseguiti su un terreno argilloso, compatto, quantunque ricco di materiali sabbiosi: un campione di esso, prelevato nell'appezzamento posto in altura del Campo sperimentale di S. Alessio (presso Roma) ha dato, all'analisi, le cifre seguenti:

Analisi meccanica del terreno

Scheletro di mm. 5	gr.	30.10
» » 4	»	3.75
» » 3	»	2.48
» » 2	»	8.95
» » 1	»	15.15
Totale	»	60.43
Terra fina	»	939.57
	»	1000.00

Analisi fisico-chimica (Schloesing)

Acqua igroscopica	%	gr.	3.60
Perdita per calcinazione	»	»	8.97
Argilla e sostanze argilliformi . .	»	»	29.91
Sabbia	»	»	47.36
Calcare, etc..	»	»	6.25

Analisi chimica sommaria

Anidride fosforica sol. in ac. citrico 1 %	‰	0.23
» » » » nitrico con.	»	2.57
Ossido di potassio » » citrico 1 %	»	1.27
» » » » clorid. con.	»	8.79
Azoto totale	»	0.80

Acqua assorbita da 100 grammi di terra per imbibizione . . . . gr. 45.2

Il terreno venne sistemato in aiuole di 50 mq., lunghe 10 e larghe 5 metri, il cui livello superava quello dei viali circostanti, larghi questi un metro, di almeno 10 centimetri.

I concimi salini adoperati furono i quattro soliti, ed il loro spargimento fu effettuato frazionatamente in tre volte: in copertura, i due sali azotati, mentre di quelli potassici, la metà fu data immediatamente prima della semina e l' altra metà divisa in tre porzioni somministrate alle stesse epoche dei concimi azotati.

Le esperienze sono state eseguite su coltivazioni di frumento autunnale (Rieti) e lino primaverile.

Tutte le aiuole ricevettero un po' di perfosfato minerale (200 Kg. per ettara) mentre quelle destinate al lino, furono seminate, nell' ottobre, a favette e veccia da sovescio; ma, dato lo sviluppo dell' erbaio così ottenuto, scarsissimo per la rigidezza dell' inverno, si credette opportuno sotterrare, insieme alla poca erba, un po' di letame di vacca bene smaltito, in ragione di 100 quintali per ettara.

Tralasciamo di accennare le cure prestate, specialmente al lino durante il corso delle prove; ci limitiamo solo a far notare che, per quanto accurate scerbature si fossero fatte al lino, non si praticò alcuna zappettatura, mentre un lavoro di tal genere, sarebbe riuscito, dato lo scopo dell' esperienza, di notevole influenza.

Numero della aiuola	CONCIMAZIONI				Prodotti ottenuti					
					Lino			Frumento		
	KCL	K_2SO_4	$(2NH_4)SO_4$	$NaNO_3$	Totale	Semi	Fusti secchi	Totale	Semi	Paglia e pule
1	—	—	—	—	9,4	3,6	5,8	33,0	12,7	20,3
2	200	—	—	—	12,8	4,0	8,8	39,7	13,5	26,2
3	400	—	—	—	14,8	4,6	10,2	37,0	12,4	24,6
4	600	—	—	—	16,3	5,2	11,1	36,0	11,6	24,4
5	800	—	—	—	16,7	4,5	12,2	39,0	13,7	25.3
6	1000	—	—	—	14,4	4,5	9,9	37,0	14,0	23,0
7	—	—	—	—	10,5	3,8	6,7	32,5	12,0	20,5
8	—	200	—	—	14,4	4,8	9,6	37,0	13,7	23,3
9	—	400	—	—	13,0	4,1	8,9	38,0	14,3	23,7
10	—	600	—	—	13,0	4,0	9,0	36,0	14,6	21,4
11	—	800	—	—	13,0	4,3	8,7	37,0	13,7	23,3
12	—	1000	—	—	13,3	4,1	9,2	36,0	13,0	23,0
13	—	—	—	—	9,8	3,2	6,6	30,2	12,0	18,2
14	—	—	200	—	11,6	3,9	7,7	55,3	15,7	39,6
15	—	—	400	—	11,0	3,9	7,1	49,0	16,8	32,2
16	—	—	600	—	13,2	4,3	8,9	51,0	16,0	35,0
17	—	—	800	—	14,8	4,8	10,0	50,5	16,7	33,8
18	—	—	1000	—	13,0	4,3	8,7	51,0	16,0	35,0
19	—	—	—	—	10,7	3,4	7.3	31,0	11,3	19,7
20	—	—	—	200	14,2	4,5	9,7	46,0	15,8	30,2
21	—	—	—	400	14,5	4,8	9,7	44,5	14,6	29,9
22	—	—	—	600	17,4	5,8	11,6	45,0	15,6	29,4
23	—	—	—	800	16,0	5,1	10,9	44,0	15,0	29,0
24	—	—	—	1000	14,5	4,3	10,2	44,0	15,0	29,0

Tutti quattro i sali, in tutte le dosi, hanno arrecato un qualche benefico effetto e, limitatamente ai sali azotati, l' aumento del prodotto è stato nella maggior

parte dei casi tanto maggiore, quanto più forte è stata la quantità del concime. E ciò così per il frumento, come per il lino.

L' esame delle pioggie cadute durante la vegetazione delle nostre piante è, stavolta, ancor più interessante che negli altri anni.

L' osservatorio di Roma ci ha fornito i seguenti dati:

Ottobre 1907 - dec.	1.ª - mm.	0.0	Marzo 1907 - dec.	1.ª - mm.	0.0
	2.ª »	71.8		2.ª »	14.7
	3.ª »	40.0		3.ª »	0.0
Novembre	1.ª »	113.4	Aprile	1.ª »	111.9
	2.ª »	53.0		2.ª »	36.3
	3.ª »	2.6		3.ª »	4.2
Dicembre	1.ª »	41.5	Maggio	1.ª »	0.0
	2.ª »	39.7		2.ª »	0.0
	3.ª »	62.5		3.ª »	8.9
Gennaio 1907	1.ª »	8.4	Giugno	1.ª »	4.5
	2.ª »	0.0		2.ª »	26.3
	3.ª »	106.3		3.ª »	0.0
Febbraio	1.ª »	25.9	Luglio	1.ª »	0.0
	2.ª »	64.5		2.ª »	8.4
	3.ª »	9.0		3.ª »	8.5

E da tali cifre deducesi che l' inverno e la primavera ebbero pioggie, se non scarse, mal distribuite.

Tenendo dunque conto delle condizioni di secchezza del terreno in cui si trovarono in vari periodi le nostre coltivazioni, e della natura del terreno che, per essere argilloso, non potè subire forti dilavamenti per parte delle pioggie, il valore dei risultati ottenuti quest' anno, assume un' importanza particolare.

Esperienze eseguite nel Campo sperimentale di S. Alessio — Anno 1907-1908

Fin qui, sia nelle esperienze in vasi ed in soluzioni nutritive, sia in quelle in piena terra, avevamo preso in considerazione i quattro noti sali: due azotati e due potassici. Quest' anno abbiamo voluto estender le prove al nuovo concime azotato, la calciocianamide che, per quanto limitatamente, è divenuto anch' esso di uso abbastanza comune. Della cianamide, anzi, abbiamo adoprato sia quella denominata Kalkstickstoff, di Frank e Caro, sia l' altra, la Stickstoffkalk, del Polzenius. Il paragone dei loro effetti riusciva di interesse anche dal punto di vista della questione che ci riguarda, poichè la seconda, quella del Polzenius, com' è noto, contiene una non indifferente quantità di cloruro di calcio, sale solubilissimo e poi anche velenoso per le piante.

Naturalmente, nel comprender la cianamide fra i sali in istudio, noi abbiamo tenuto conto del fatto della quasi completa solubilità dell' azoto di esso concime ed anche e più della trasformazione che subisce tale azoto nel terreno in ammoniaca.

Queste esperienze furone eseguite sullo stesso terreno e sulle stesse aiuole in cui erano cresciuti il frumento ed il lino dei saggi del precedente anno. E, precisamente, le parcelle che avevan ricevuto lo scorso anno nitrato sodico e solfato ammonico, vennero concimate colle due cianamide, e su quelle che avevan servito ai saggi sui sali potassici, si è sperimentata l' azione del nitrato di soda e del solfato d' ammonio. Per testimoni, naturalmente, servirono le medesime aiuole dell' anno precedente. Le diverse condizioni di fertilità in cui dovettero trovarsi le singole aiuole, per

quante infirmino l'esattezza dei risultati finali, non ci impediscono però di trarre quelle conclusioni che, ai fini delle questioni proposteci, a noi interessa trarre.

Il 26 novembre furono sparse le due cianamidi, quella, cioè, del Frank, e quella del Polzenius, coprendole nella stessa giornata, mediante una zappatura, a 10 o 13 centimetri. Venti giorni dopo, si seminò il Rieti, in ragione di 100 Kg. per ettara, a righe.

La vegetazione del frumento in tutte le aiuole in cui era stata sparsa la cianamide, divenne presto eccessivamente rigogliosa, e per evitare un pronunziarsi di allettamento già iniziatosi, si ritenne necessario spuntare col falciolo le piante di tutte le 12 aiuole. La massa erbacea, che in tal modo si ebbe a togliere a ciascuna aiuola, pesata caso per caso, oscillò dai 16 ai 24 Kg.

Il 22 febbraio venne eseguita la somministrazione di metà del nitrato (l'altra metà fu fatta il 2 aprile) e di tutte le quantità stabilite pel solfato ammonico e per le due cianamidi.

Queste ultime, sparse fra le righe, ed evitando che venissero a contatto diretto colle piante, furono interrate con la zappa a pochi centimetri. Una identica lieve zappatura fu fatta anche a tutte le altre aiuole.

Dopo 8 o 10 giorni dalla somministrazione in copertura delle cianamide, notammo, specie nell'aiuole che ne avevan ricevute le quantità più forti, qualche chiazza in cui le piante avevano una o più foglie a punta ingiallita e man mano dissecantesi. Altro effetto nocivo delle pur forti dosi di cianamide somministrate in copertura non potemmo constatare, se si eccettua il solito fatto del ritardo di sviluppo delle piante in confronto a quelle concimate con i vecchi sali azotati.

Nella tabella seguente diamo le cifre dei prodotti ottenuti :

Numero della aiuola	QUALITÀ DEI CONCIMI	Quantità dei conc. in ragione di ettara Kg.	SOMMINISTRAZIONE prima della semina — Prodotto (dell'aiuola) totale kg.	semi kg.	paglia e pule (per diff.) gr.	SOMMINISTRAZIONE in copertura — Prodotto (dell'aiuola) totale kg.	semi kg.	paglia e pule (per diff.) gr.
1-2	Cian. di calcio (Frank)	200	34,0	10,4	23,6	30,0	9,5	20,5
3-4	»	400	44,0	13,3	30,7	37,0	10,0	27,0
5-6	»	600	42,0	11,5	30,5	45,0	11,5	33,5
7-8	»	800	37,0	10,5	26,5	38,0	11,0	27,0
9-10	»	1000	41,0	10,3	30,7	37,0	9,4	27,6
11-12	»	1200	37,0	10,0	27,0	35,0	8,1	26,9
13-14	Cian. di calcio (Polzen.)	200	37,0	10,7	36,3	37,0	10,0	27,0
15-16	»	400	45,0	14,1	30,9	40,0	11,0	29,0
17-18	»	600	47,0	12,5	34,5	45,0	12,7	32,3
19-20	»	800	40,0	11,2	38,8	37,0	11,3	25,7
21-22	»	1000	40,0	10,7	29,3	35,0	9,5	25,5
23-24	»	1200	40,0	11,0	29,0	38,5	10.0	28,5
25	Solfato ammonico . . .	200	—	—	—	36,0	10,7	25,3
26	»	400	—	—	—	40,0	13,0	27,0
27	»	600	—	—	—	43,0	12,2	30,3
28	»	800	—	—	—	41,5	11,0	30,5
29	»	1000	—	—	—	46,0	10,5	35,5
30	»	1200	—	—	—	45,0	9,2	35,8
31	Nitrato di sodio . . .	200	—	—	—	—	—	—
32	»	400	—	—	—	53,0	14,0	39,0
33	»	600	—	—	—	42,7	12,0	40,7
34	»	800	—	—	—	44,0	10,0	34,0
35	»	1000	—	—	—	43,0	9,0	34,0
36	»	1200	—	—	—	42,3	8,3	34,0
37-38	Senza concimi	—	15,0	6,5	8,5	22,5	5,9	16,6
39-40	»	—	16,0	5,8	10,2	20,5	6,2	14,3
41-42	»	—	19,7	6,5	13,2	21,0	6,0	15,0
43-44	»	—	23,5	7,0	16,5	18,0	5,7	8,3
45-46	»	—	20,4	6,2	14,2	17,5	6,1	11,4
47-48	»	—	22,5	5,9	16,6	19,3	5,8	13,5

Questi risultali confermano in gran parte quelli ottenuti nelle esperienze delle annate precedenti: ma, intanto, è degno di nota il fatto che le più forti somministrazioni, specie quelle di nitrato di soda, han determinato una diminuzione di prodotto abbastanza sensibile, non tale, però, da far ritenere dannosa la concimazione, sibbene da far ritenere più utili le dosi di concime meno elevate. Tali fatti trovano facile spiegazione nella eccezionale siccità di alcuni periodi dell' inverno e della primavera come scorgesi dai dati seguenti:

Ottobre 1907 - decade	1.ª	- mm.	134.0
	2.ª	»	128.0
	3.ª	»	84.0
Novembre	1.ª	»	124.9
	2.ª	»	4.0
	3.ª	»	2.3
Dicembre	1.ª	»	57.1
	2.ª	»	20.7
	3.ª	»	45.5
Gennaio 1908	1.ª	»	19.6
	2.ª	»	0.0
	3.ª	»	32.5
Febbraio	1.ª	»	24.5
	2.ª	»	7.8
	3.ª	»	1.9
Marzo	1.ª	»	42.7
	2.ª	»	52.0
	3.ª	»	5.0
Aprile	1.ª	»	19.5
	2.ª	»	81.3
	3.ª	»	5.7
Maggio	1.ª	»	0.0
	2.ª	»	0.0
	3.ª	»	0.0
Giugno	1.ª	»	gocce
	2.ª	»	0.0
	3.ª	»	0.0

Tutto ciò, naturalmente, non vuol dire che le dette concimazioni con sali solubili sono riuscite poco utili per la eccessiva salsedine che essi han determinato nell'ambiente in cui vivono le radici, per dedurre la qualcosa sarebbero occorse indagini di varia indole che non abbiamo potuto pel momento.

* * *

Nelle condizioni dunque nelle quali sono state condotte le nostre esperienze in piena terra durante parecchi anni, e per le coltivazioni sulle quali sono stati eseguiti i saggi, resta dimostrato come non sia da temersi alcuna azione nociva da qualunque dei quattro sali sperimentati, anche quando la loro quantità sia tale da sorpassare d'assai quelle che nella pratica vengono adoperate.

Prima, però, che si possa estendere tale conclusione alla generalità dei casi che in pratica si verificano, conviene, anzi è necessario, di esaminare le condizioni in cui abbiamo operato, e vedere se e quanto esse si discostino da quelle ordinarie.

Noi abbiamo sperimentato su tre qualità di terreno, di cui uno molto sciolto, esente di calcare, ricco di elementi minerali utili alle piante, quantunque ritrovantivisi sotto forma di silicati e di composti poco solubili; un altro di origine comune, al precedente, con proprietà fisiche tali però, da fargli acquistare, specie pel suo comportamento con l'acqua, l'aspetto di un terreno medianamente compatto; un terzo, infine, nettamente argilloso, quantunque abbondante di materiali sabbiosi, e discretamente provvisto di calcare. I terreni da noi adoperati, dunque, non si possono ritenere di

qualità men che ordinarie: essi nel loro complesso, presentano quasi tutti i principali fattori fisici e chimici che più direttamente possono influire sulla natura dei risultati di esperienze del genere di quelle nostre.

Per ciò che riguarda, invece, la sistemazione del terreno, va notato che, essendo il livello delle aiuole alquanto più alto di quello dei viali circostanti, restò sempre facilitato lo scolo delle acque, e, quindi diminuita la possibilità di accumulo di sali solubili, non solo, ma anche si venne a mantenere il suolo abbastanza bene aerato. La preparazione poi del terreno ha compreso un lavoro di vangatura e di zappatura a 20 o 25 centimetri; e, fra le cure successive, vanno notate le scerbature e le zappettature primaverili eseguite sempre accuratamente.

Sistemazione del terreno, dunque, aerazione del medesimo e sue lavorazioni, per quanto non rispecchino le relative condizioni proprie alla grande agricoltura dei climi siccitosi, debbonsi ritenere perfettamente normali se si riferiscono ad una agricoltura più o meno intensiva.

Ma ben più importante che tutto ciò si presenta ai fini del problema propostoci, l' esame dell' andamento della stagione, o più specialmente, dell' abbondanza e della frequenza delle pioggie, quali caratteri più notevoli dell' asciuttezza del clima.

Ora, tenendo presente che principale caratteristica del clima delle nostre regioni siccitose è la grande scarsezza od anche l' assoluta mancanza di pioggie durante un lungo periodo che s' inizia verso la fine dell' inverno e termina nell' autunno, non si possono ritenere, le condizioni nelle quali sono state condotte

le nostre esperienza, se non alquanto discostantisi da quelle richieste dal tema trattato; non molto, però, specie se si considerano le coltivazioni eseguite nella campagna romana le quali, spesso, non vennero beneficate da alcuna pioggia durante i periodi primaverili abbastanza lunghi.

A tali deficienze delle condizioni climatiche, sopperisce, ad ogni modo la elevatezza delle dosi di concimi somministrate e l' essere le medesime progressive. Per tal fatto, nei casi in cui la quantità delle precipitazioni deve esser ritenuta superiore a quella propria dei climi normalmente secchi, possono essere prese in considerazione, invece che i risultati forniti dalle concimazioni più basse, quelli ottenuti da dosi doppie, triple, quadruple ecc. di quelle usate nella pratica.

La deduzione generale tratta dalle nostre esperienze in piena terra è, in conclusione, estensibile perfettamente alla pratica dell' agricoltura.

G. DE PLATO

SULLA PRESENZA DELL'ALLANTOINA NEI SEMI

DI

DATURA METEL L.

Le ricerche fitochimiche degli ultimi tempi hanno dimostrato in modo assai chiaro l'esistenza di stretti rapporti fra la composizione chimica dei vegetali e la naturale loro parentela botanica. Ciò ha condotto alla necessità di rivolgere l'analisi chimica delle piante non solo allo scopo di trovare questo o quel composto utile alla medicina o all'industria, cioè servirsi dell'analisi chimica dal solo punto di vista pratico, ma anche di mirare alla raccolta di nuovi fatti per la dimostrazione del concetto già espresso da Rochleder (1) cioè che la parentela delle piante è condizionata alla presenza contemporanea di parecchi composti di analoga natura chimica. Noi vediamo infatti che la maggior parte delle specie di una famiglia o di un genere presentano un corpo plastico poco sparso al di fuori del gruppo, es. la mannite, la dulcite, ecc.; ma questi caratteri comuni si manifestano in modo ancor più smagliante per i prodotti aplastici che restano nella pianta. Così ad es. l' acido mironico nelle Crocifere, la digitalina nelle diverse specie di *Digitalis*, la coniferina nel succo delle

(1) Rochleder, *Phytochemie*, 1854, p. 259.

cellule del cambio delle Conifere, la chinina nel genere *Cincona*, la populina del pioppo che è rimpiazzata dalla salicina nel salice, suo prossimo parente, e così via di seguito.

Il fornire quindi nuove prove a questo concetto, e l'aumentare sempre il numero degli esempi, è il compito dei fitochimici che fanno dell'analisi delle piante oggetto speciale dei loro studi. E tale studio deve essere accurato, profondo, perchè accade spesso, come è noto, di trovare lo stesso composto in piante diverse, e d'altra parte piante botanicamente vicine essere diverse rispetto a questo o quell'altro componente, in modo che all'osservazione superficiale si ha l'impressione che le due piante sieno chimicamente diverse.

Desmond (1) ad es. ha trovato che la iosciamina esiste in una famiglia di piante diversa dalle Solanacce, nelle Composite, e precisamente nella lattuca selvatica e in quella commestibile. È il primo casò in cui fu trovato un alcaloide delle Solanacee in un'altra famiglia di piante.

È interessante anche qui ricordare l'osservazione di Reinemann che le piante contenenti piperina, della famiglia delle Piperacee, non contengono cubebina, e viceversa quelle che forniscono questo derivato azotato sono in generale esenti di piperina.

Se in alcune condizioni poi la sparizione di un corpo coincide sempre con l'apparizione di uno o più altri si possono riconoscere questi primi corpi come il solo materiale di formazione possibile per gli altri.

Solo quindi uno studio approfondito viene talvolta a ristabilire la vera posizione delle cose, dimostrando

---

(1) Desmond, *Chem. Soc.* 1892. Nell'estratto di lattuca vi esisterebbe iosciamina in proporzione di 0,020 %.

ad es. la dipendenza genetica del composto scomparso con quello trovato.

Prendendo ora di mira la famiglia delle Solanacee troviamo che vi sono presenti quasi sempre gli stessi alcaloidi, diversamente sparsi negli organi delle diverse piante, ma specialmente accumulati in maggior proporzione nei frutti e nei semi. Così è stata riscontrata atropina nei frutti maturi dell' *Atropa belladonna nigra* coltivata e selvatica, e nei frutti immaturi dell' *Atropa belladonna lutea* (dove è accompagnata anche da atropamina) da Gerrard (1), Schmidt (2), e Schütte (3) oltre nei semi vecchi e freschi della *Datura Stramonium*.

Fu trovata la iosciamina negli stessi frutti dell' *Atropa belladonna nigra* e *lutea*, e nei semi della *Datura Stramonium*, dell' *Anisodus luridus*, del *Hyosciamus niger*, del *Hyosciamus muticus*, da Thorcy (4), Höhn e Richardt (5), Ramson (6), Schütte (7), Dunstan e Brown (8). Pesci (9) estrasse la daturina (10) dai

---

(1) GERRARD nel 1881 ne trovò gr. 0,34 % nei frutti della belladonna selvatica e gr. 0,20 % nei frutti della belladonna coltivata.

(2) SCHMIDT in WAGNER' s, *Jahresb f. techn. Chem*, B. 36, p. 724.

(3) SCHÜTTE, *Arch. d. Pharm.*, 3.ª serie, t. 29, 1891. p. 429-531.

(4) Secondo THORCY i semi di giusquiamo ne contengono da 0,06 % a 0,16 %.

(5) Secondo HÖHN e RICHARDT i semi di giusquiamo ne contengono 0,028 %.

(6) RAMSON, *Pharm. Journ. a Trans.* 1891.

(7) SCHÜTTE, *l. c.*

(8) DUNSTAN e BROWN, *Chem. Soc.*, t. 79, 1901, p. 71.

(9) PESCI, *Gazz. Chim. Ital.*, t. XII, p. 60.

(10) L' esistenza di questo alcaloide non è confermata, perchè mentre PLANTA (*Ann. d. Chem.*, B. 74, p. 252) e SCHMIDT (*Ber.* Bd. XIII, p. 370) la ritengono identica all' atropina, LADENBURG (*Ber.* Bd. XI, p. 909) la crede una miscela di atropina e iosciamina.

semi della *Datura Stramonium* e Schütte (1) vi riscontrò anche scopolamina (2) sebbene in piccola quantità, e associata ad atropina e iosciamina.

Ultimamente Kircher (3) estrasse scopolamina anche dai semi di *Datura Metel*.

Ma un fatto degno di nota fu notato da Scurti e Perciabosco (4). Questi studiando i semi di *Nicotiana Tabacum* esclusero in modo assoluto la presenza di alcaloidi in essi, mentre vi riscontrarono un altro composto azotato che poterono isolare e riconoscere come allantoina non solo dalle reazioni specifiche e dall'analisi diretta, ma anche dalla formazione del glicurile che dall'allantoina si ottiene per riduzione con amalgama di sodio.

Ora molto somiglianti ai semi di *Nicotiana Tabacum* sono i semi di *Datura Metel*. Infatti ambedue le piante appartengono alla famiglia delle Solanacee. La *Nicotiana Tabacum* è pianta pubescente, glandolosa, alta 1-2 metri, con foglie acute, con fiori a pannocchia, corolla rosso-rosea imbutiforme, rigonfia alla fauce, lunga 5 o 6 cm. Il frutto è una cassula ovato-conica, deiscente solo alla sommità, e racchiusa nell'intero calice persistente a valve bifide, con semi numerosi, neri, piccolissimi, subreniformi, rugosi. La *Datura Metel* è pianta non molto alta con fiori solitari, corolla grande, bianca, tuboloso-campanulata. Il frutto è anch'esso una

---

(1) Schütte, *l. c.*

(2) Anche l'esistenza della scopolamina è messa in dubbio da Ladenburg (*Ber.*, Bd. XXV, 1892, p. 2393) che la ritiene una miscela di ioscina e pseudotropina.

(3) Kircher, *Dissert*, Marburg, 1905.

(4) Scurti e Perciabosco, *Gazz. Chim. Ital.*, t. XXXVI, p. II, 1906.

cassula divisa in 4 logge, irta di spine, deiscente per intero, accompagnata dalla base del calice persistente e racchiudente numerosi piccoli semi di color nero, reniformi rugosi.

Come abbiamo sopra riferito Kircher aveva notato nei semi di *Datura Metel* la presenza della scopolamina. Noi però non vi abbiamo riscontrata traccia alcuna di alcaloidi, sia per trattamento di semi con le basi, sia per estrazione in ambiente acido, sia anche per estrazione diretta con benzolo. Ricordando però l'azione fisiologica che attribuisce a detti semi il Malacrida (1) abbiamo ricercato anche i glucosidi cianogenetici, ma con risultati assolutamente negativi.

Esclusa quindi la presenza di alcaloidi e di glucosidi cianogenetici abbiamo voluto assicurarci se per analogia ai semi ai *Nicotiana Tabacum* quelli di *Datura Metel* contenessero allantoina o composti di analoga natura chimica.

A tal' uopo 6 Kgr. di semi, finamente triturati in apposito macinino, vennero introdotti a più riprese in un grande estrattore e lasciati a ricadere per parecchi giorni con alcool a 70°. I varî liquidi alcoolici, rosso-aranciati con marcatissima fluorescenza verde, riuniti e privati di alcool prima per distillazione a pressione ridotta, poi per svaporamento a b. m., lasciarono come residuo un liquido di color verde cupo e una sostanza resinosa che col raffredamento si depositava e si rapprendeva in massa nera amorfa. Il liquido separato dalla resina fu estratto ripetutamente con etere e privato della sostanza oleosa e di gran parte della sostanza colorante, indi fu trattato con acetato neutro di

(1) MALACRIDA, *Materia medica*, Hoepli

piombo e il filtrato addizionato di una soluzione di nitrato mercurico.

Si ebbe un abbondantissimo precipitato che, raccolto su filtro e lavato accuratamente con acqua, fu poi sospeso in acqua e decomposto con idrogeno solforato. Dopo separazione del solfuro mercurico, il liquido, posto in un ampio cristallizzatore e opportunamente concentrato prima a leggero calore e poi su acido solforico nel vuoto, lasciò, dopo parecchi giorni, cristallizzare una sostanza in bellissimi cristalli aghiformi. Questi, raccolti e purificati per successive cristallizzazioni dall'acqua, si presentavano sotto forma di prismi bianchi splendenti.

Sottoposti all'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,1369 fornirono cc. 42,4 di N a 14° C. di temperatura e alla pressione (corretta) di 745 mm.

Gr. 0,1435 diedero gr. 0,1578 di CO^2 e gr. 0,520 di H^2O.

Calcolando quindi in 100 parti di sostanza si ha:

N = 35,71
C = 29,99
H = 4,02

Calcolato per $C^4 H^6 N^4 O^3$

N = 35,44
C = 30,38
H = 3,80

La sostanza è alquanto solubile in acqua fredda, solubilissima nell'acqua calda e nell'alcool: la solu-

zione acquosa ha reazione neutra. Alle reazioni specifiche si è dimostrata identica all'allantoina. Così la soluzione acquosa, trattata con soluzione acquosa concentrata di furfurolo e ac. cloridrico conc , ha dato, dopo pochi minuti, colorazione violetta.

Una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento ha fornito un precipitato bianco fioccoso con una soluzione acquosa concentrata della sostanza. Bollita con alcali ha dato sviluppo di ammoniaca.

Dall'analisi elementare, quindi, dalla forma cristallina e dalle reazioni specifiche, il composto da noi estratto dai semi di *Datura Metel* deve ritenersi allantoina, identica a quella trovata da Scurti e Perciabosco nei semi di *Nicotiana Tabacum.*

Ora se l'allantoina riscontrata nei semi delle due piante della famiglia delle Solanacee abbia qualche funzione particolare, non è dato assicurarlo. Come pure non si sa ancora se essa sia un prodotto diretto della elaborazione, vale a dire formato in vista di uno scopo determinato, o accessorio, come prodotto terminale di metamorfosi di altri composti chimici.

Comunque sia, basta per ora affermare il fatto che in semi di due Solanacee, in assenza completa di alcaloidi, si è riscontrato un unico composto azotato, per di più poco sparso nel regno vegetale, quale è l'allantoina.

G. DE PLATO

L'AZIONE DEI SALI POTASSICI

SULLA

FORMAZIONE DEL SACCAROSIO NEI SEMI

L'ufficio che compie il potassio nell'organismo vegetale è stato oggetto di studio per moltissimi fisiologi. Lucanus (1), Nobbe, (2) Loew (3) hanno stabilito che nelle fanerogame non è rimpiazzabile da nessun altro metallo. Inoltre Nobbe, Erdmann e Schroeder (4) con esperienze su grano saraceno son venuti alla conclusione che quando il potassio manca, l'accrescimento della pianta è arrestato per l'incapacità della clorofilla di produrre amido, perchè, consumato l'amido di riserva contenuto nel seme, la pianta persiste in uno stato di inanizione completa che rende inutili anche gli altri elementi minerali. In seguito Schimper (5) è arrivato a far osservare che il potassio esercita anche una influenza decisiva sulla migrazione dell'amido attraverso ai tessuti, trasportandosi con esso nei semi nel periodo della maturazione. Studi posteriori però hanno messo in dubbio tale funzione migratoria per parte del

(1) Lucanus, *Versuchsst*, 1866, Bd. VIII, p. 146.
(2) Nobbe, *Versuchsst*, 1871, Bd. XIII, p. 399.
(3) Loew, *Versuchsst*, 1878, Bd. XXI, p. 389.
(4) Erdmann e Schroeder *Ann. Agron.*, t. I, 1875, p. 172.
(5) Schimper *Bot. Zeitg.*, 1890, p. 247.

potassio, attribuendo ad esso l' azione della formazione degli idrati di carbonio e lasciando principalmente al magnesio la funzione del trasporto.

Così il potassio concorrerebbe direttamente alla nutrizione vegetale con la elaborazioue dello zucchero cedendo poi, specialmente al magnesio, l'ufficio della circolazione degli idrati di carbonio, l'emigrazione e l'accumulo di essi nei frutti.

Più oscuro è l'ufficio del calcio, perchè è meno abbondante del potassio nei tessuti vegetali, e resta generalmente fissato negli organi adulti. È ormai assodato che il calcio determina la consistenza dei tessuti, ed è possibile anche che sia necessario ad alcune piante per impedire, con la precipitazione dell'acido ossalico, l'accumulo di ossalati solubili, che hanno azione fortemente tossica pel protoplasma vivente. Ma non si può dire che la funzione di esso si limiti solo a questa, perchè anzi manca in molte piante che producono abbondantemente acido ossalico (1). Più probabilmente la funzione del calcio si rannoda anche alle mutazioni degli idrati di carbonio, formando sali con gli acidi organici che da essi derivano.

In una parola il potassio eccita la formazione degli idrati di carbonio, che cede poi al magnesio per il trasporto nei diversi organi, mentre il calcio disacidifica i tessuti.

Noi abbiamo fatta una ricerca comparativa su semi di piselli provenienti da vegetazione in terreno eminentemente calcareo, costituito per buona parte da calce di defecazione di zuccherifici, e su terreno sabbioso-argilloso. Queste ricerche servono a dimostrare la

---

(1) Kohl, *Kalksalze u. Kieselsäure*, 1881. p. 64.

parte eminente che ha il potassio nella formazione degli idrati di carbonio, coadiuvato dal magnesio per il trasporto e l'accumulo nei semi, e dal calcio per la neutralizzazione degli acidi organici.

I due terreni su cui abbiamo fatto vegetare i piselli non differivano sensibilmente che per la percentuale in calcio e in potassio, elevata nell'uno, media nell'altro. Diamo l'analisi chimica sommaria eseguita:

	Terreno *A*	Terreno *B*
P^2O^5 ‰	5,1	3,2
K^2O	18,0	5,9
Ca CO^3	370,0	27,8
N	5,7	4,0
H^2O igroscopica	9,5	14,2

La vegetazione è stata rigogliosa in entrambi i casi e noi abbiamo determinato la composizione chimica dei semi immaturi e maturi Oltre l'acqua, l'azoto totale, i grassi, la cellulosa e le ceneri, noi, degli idrati di carbonio, abbiamo voluto precisare la percentuale di glucosio, saccarosio e d'amido.

A tal' uopo i semi seccati sono stati macinati e ridotti in farina; questa è stata mescolata con acqua a temperatura ordinaria e agitata di tanto in tanto per sei ore, indi filtrata.

Del liquido così ottenuto una parte è servita per la determinazione degli zuccheri riducenti col liquido di Fehling, il resto, scaldato con acido cloridrico d. 1,125 per 10 minuti a 67° - 70° C. secondo il processo di Clerget (1) è stato anch'esso titolato col liquido

(1) Clerget, *Annales de Chimie et de Physique*, 3, 26, 1849, p. 175.

di Fehling. La differenza fra le due determinazioni col Fehling dà il saccarosio. L'amido è stato calcolato per differenza, dopo riferite al per cento tutte le determinazioni fatte.

Nella seguente tabella esponiamo i risultati delle analisi:

	Piselli cresciuti su			
	Terreno A		Terreno B	
	Semi immaturi	Semi maturi	Semi immaturi	Semi maturi
Acqua.	77,23	75,28	81,64	79,84
Sostanze azotate	5,43	5,79	7,67	8,17
Grassi	1,28	1,35	2,36	2,54
Cellulosa	1,31	1,25	1,49	1,50
Ceneri.	0,91	0,96	0,79	0,98
Glucosio	2,90	2,53	0,98	0,85
Saccarosio	5,49	7,10	1,22	1,72
Amido (per differenza) . .	5,35	5,74	3,85	4,40
	100,00	100,00	100,00	100,00
Percentuale su sostanza secca.				
Sostanze azotate	23,95	23,42	41,77	40,52
Idrati di carbonio	60,60	62,17	32,95	34,57

Da questi risultati emerge chiaramente l'azione del potassio manifestatasi per un aumento della percentuale nella produzione degli idrati di carbonio e diminuzione della percentuale di sostanze azotate. Questo fatto trova corrispondenza nelle ricerche di Rémy (1)

(1) Remy, Untersuchungen über das Kalidüngerbedürfniss der Gerste, 1898.

sulla esigenza in potassio dell' orzo. Inoltre si scorge subito l' azione del calcio che ha determinato maggior formazione di sostanza secca.

Dall' analisi delle ceneri dei semi di piselli cresciuti nei due differenti terreni risulta poi più smagliante l' azione fisiologica spiegata dagli elementi potassio, calcio e magnesio, perchè noi abbiamo riscontrato maggior quantità di essi nelle ceneri dei semi in cui è presente maggior quantità di idrati di carbonio.

Analisi delle ceneri di piselli cresciuti su

	Terreno *A*	Terreno *B*
CaO	6,77	3,71
MgO	6,90	5,14
P^2O^5	27,65	41,96
K^2O	49,80	38,04
Fe^2O^3 . Si O^2 H^2SO^4 . Cl ecc. (p. diff.)	8,88	11,15
	100,00	100,00

Per quanto si riferisce alla funzione fisiologica del potassio, sappiamo già da tempo che quelle piante che fabbricano gran quantità di carboidrati, (amido, saccarosio, ecc.) abbisognano di quantità relativamente grande di potassio. Esperienze sulla barbabietola da zucchero hanno dimostrato infatti che, diminuendo le concimazioni di potassio, diminuisce gradatamente la formazione di sostanza organica e quindi di saccarosio. Le leguminose poi approfittano di forti concimazioni di potassio, specialmente se coltivate in terreni calcarei, per il fatto che esse hanno l' attitudine di provvedere da sè almeno in parte ai loro bisogni in azoto. Ed è

perciò che noi abbiamo potuto provocare con la maggiore formazione di idrati di carbonio un deposito relativamente grande di saccarosio nel seme.

La prima idea che il saccarosio si contenesse nei semi di piselli l'ebbe Maxwell (1) facendo ricerche sulle sostanze carboidrate solubili contenute nei semi di *Faba vulgaris* e *Vicia sativa*. Ma in modo sicuro fu riscontrato da Schulze e Frankfurt (2) che lo identificarono oltre che all'aspetto, anche al sapore dolce, al potere rotatorio specifico della sua soluzione acquosa, al comportamento con la resorcina ed acido cloridrico e con l'invertina e il liquido di Fehling.

Noi abbiamo estratto il saccarosio dai semi di piselli cresciuti su terreno ricco di potassio e calcio, applicando il metodo di Schulze (3) per la ricerca degli zuccheri nei semi di cereali.

A tal' uopo la farina di piselli è stata trattata con alcool a 90° e lasciata a ricadere per un'ora. Separato il filtrato e portato di nuovo ad ebollizione su b. m. vi si è versato dentro una soluzione satura e calda di stronziana, seguitando a far bollire per mezz'ora, filtrando quindi a caldo e lavando due o tre volte il precipitato con alcool a 90° bollente. Il saccarato di stronzio asciugato fra carta da filtro, sospeso in acqua è stato poi decomposto con anidride carbonica a 70° 80° C. Separato il carbonato di stronzio formatosi, il liquido limpido, evaporato fino a consistenza scirop-

(1) Maxwell, *Landw. Versuchsstat*, XXXV, 1889, p. 15, *American Chemical Journal*. Vol. XII, p. 265.

(2) Schulze e Frankfurt, Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie.

(3) Schulze, *Ueber den Nachweis von Rohrzucker in vegetabilischen Substanzen*, Landwirsch, Vers-Stat. 1887, Bd. 34, p. 409.

posa, è stato ripreso con alcool a 85° e il filtrato evaporato su acido solforico nel vuoto ha lasciato cristallizzare il saccarosio.

I cristalli rombici, raccolti su filtro e lavati con alcool assoluto e seccati, sono molto solubili in acqua, insolubili in alcool assoluto e in etere e manifestano con resorcina ed acido cloridrico colorazione rossa.

Una soluzione di gr. 2 in 50 cc. d'acqua alla temperatura di 20° C. in tubo da 20 cm. devia a destra il piano della luce polarizzata di 5,3 gradi di cerchio. Applicando la formola:

$$\left[A\right]_D^{20} = \frac{100\ a.}{l\ c.}$$

per la determinazione del potere rotatorio specifico delle sostanze attive esaminate in soluzione in un solvente inattivo (nella quale formola, *a* rappresenta l'angolo di deviazione espresso in gradi di cerchio, *b* la lunghezza in decimetri dello strato liquido, *c* la concentrazione, cioè il numero di grammi di sostanza in 100 c. c. di liquido) si ha nel caso nostro:

$$\left[A\right]_D^{20} = \frac{100 \times 5{,}3}{2 \times 4} = 66{,}25$$

Potere rotatorio specifico del saccarosio 66,5.

25,1 cc. di una soluzione di 1 gr. di sostanza per 100 cc. di acqua, dopo idrolizzazione, riducono 50 cc. di liquido di Fehling, corrispondenti a cc. 199,2 di Fehling per 1. gr. di sostanza (1. gr. di saccarosio, invertito, riduce cc. 200 di Fehling). Trattasi adunque indubbiamente di saccarosio.

I risultati delle nostre esperienze dimostrano in modo assai chiaro che la funzione del potassio nella nutrizione vegetale è intimamente collegata alla formazione degli idrati di carbonio, e che principalmente al magnesio deve attribuirsi l'ufficio del trasporto dei carboidrati attraverso la pianta, e l'accumulo di essi nei semi. Appare anche di somma importanza l'ufficio del calcio nel salificare gli acidi organici formatisi per mutazioni degli idrati di carbonio. La disacidificazione dei tessuti apportata dal calcio, l'aumento degli idrati di carbonio cagionato dal potassio e il trasporto di essi per opera del magnesio sono stati i fattori principali del deposito relativamente grande di saccarosio riscontrato nei semi di piselli.

S. DE GRAZIA

Sull' intervento dei microrganismi nella utilizzazione dei fosfati insolubili del suolo da parte delle piante superiori

In una nota precedente (1) siamo venuti a stabilire che, per azione dei microrganismi, le soluzioni acquose circolanti nel terreno si arricchiscono di una certa quantità di fosforo sottratto ai fosfati insolubili contenuti nel suolo, e che altro fosforo, dopo essere stato da essi assorbito ed assimilato, viene a ritrovarsi, nelle loro spoglie, in conseguenza forse di ulteriori trasformazioni, sotto forme più o meno facilmente assimilabili dalle piante superiori.

In seguito, Koch e Kröber (2), si sono occupati dello stesso argomento ed han creduto poter dedurre, da alcune loro esperienze, che la solubilizzazione dei fosfati per opera microrganica è un fenomeno assai semplice, poichè si riduce ad un' azione meramente chimica, a quella, cioè, che esercitano gli acidi formati dall' attività vitale dei microrganismi.

A parte la considerazione che ogni assolutismo, in genere, mal si addice alla spiegazione di fatti naturali

---

(1) De Grazia e U. Cerza, *Sull' intervento dei microrganismi nella utilizzazione dei fosfati ecc.* — Ann. R. Staz. Chim. Agr., Roma, Serie II, vol. I, 1906-07.

(2) Koch e Kroeber, Fühling' s Landw. Zeitung 1906.

comprendenti l'opera di esseri organizzati, è da affermare che le odierne cognizioni di fisiologia non permettono la esclusione più o meno recisa che i sullodati autori, senza possedere, evidentemente, tutti i dati necessari allo scopo, vengono a fare, di azioni diverse da quella puramente chimica esercitata dagli acidi formati dai batteri.

Le presenti esperienze, intanto, tendono a dimostrare come la solubilizzazione dei fosfati insolubili del terreno agrario possa verificarsi per cause diverse da quella accennata, potendo venir solubilizzato il fosfato tricalcico, per azione enzimatica, senza che avvenga alcuna produzione di acidi. Ecco come si è proceduto:

Di 30 Erlenmayer da 250 cc. di cui ci siam serviti, furon posti in ciascuno 200 cc. di acqua distillata, oppure di un liquido nutritivo preparato, sciogliendo 10 p. in peso di glucosio in 100 di acqua, nella quale erano stati posti in infusione, a caldo, per un' ora, 5 p. di torba in polvere, il quale liquido venne infine inquinato con poche gocce di estratto di terra di giardino. Di fosfato tricalcico puro, (di Merk) ne venne introdotto nelle bevute un grammo; di cloroformio 5 cc.

I vasi vennero posti in termostato, alla temp. di 20°.

I dati relativi sono rappresentati dalle seguenti cifre:

Mezzo di cultura	Acidità (espressa in cc. di $\frac{KOH}{100}$) dopo giorni					
	0 (iniziale)	3	5	10	15	25
Acqua distillata - Fosfato - Cloroformio	49,0	48,0	48,0	50,0	42,5	47,0
Liquido nutritivo	28,5	31,5	29,0	28,5	27,5	28,0
Liquido nutritivo - Cloroformio .	28,5	24,0	26,0	30,0	22,0	17,5
Liquido nutritivo - Fosfato . . .	77.0	88'0	187.0	219,0	872,0	690,5
Liquido nutritivo - Fosfato - Cloroformio	77,5	48,0	33,0	3,0	29,0	19,5

Dei cinque casi esperimentati, solo due comprendono variazioni notevoli di acidità: negli altri, questa, si è mantenuta quasi costante.

Un forte e progressivo innalzamento dell' acidità si è verificato là dove ai microrganismi si è permessa ogni loro attività in presenza di fosfato. Una sensibile diminuzione, invece, ha avuto luogo dove non han potuto agire se non dei fermenti non figurati.

Quest' ultimo fatto ci parve meritevole di grande considerazione: poichè da una parte stava a dimostrare, che, per semplice azione enzimatica non si poteron produrre degli acidi, e dall' altra, dava luogo ad indagare circa la possibilità di una qualche influenza esercitata da fermenti solubili sul fosfato insolubile.

Un' altra serie di saggi venne istituita allo scopo di vedere se, ed in qual misura, tale solubilizzazione del fosfato per opera dei fermenti solubili fosse possibile.

Ogni azione enzimatica, nel caso nostro, comunque intesa, avrebbe risentito l'influenza dall' acidità del mezzo, e sulla medesima ne avrebbe sicuramente esercitata: appariva quindi necessario, anche per tal ragione, tenere esatto conto, anche stavolta, delle variazioni dell' acidità.

La preparazione dei mezzi di cultura è stata identica a quella dei saggi precedenti. Per i saggi della 9ª serie (vedi tabella seguente) si sono sterilizzati separatamente le bevute contenenti il solo fosfato, ed il liquido nutritivo, immesso poi in queste, asetticamente. Per la determinazione del fosforo reso solubile, si filtrava su carta il contenuto delle bevute, si evaporava e, dopo aver ripreso con acido nitrico, si sottoponeva all' azione della corrente per distruggere la materia organica, si precipitava con molibdato ammonico per poi riprecipitare con mistura magnesiaca. Ecco i risultati:

Serie	Sostrati di coltura				Risultato delle determinazioni eseguite dopo giorni							
					0		15		30		56	
					Acidità cc. di $\frac{NaOH}{100}$	$M_{92}P_2O_7$ mmgr.	Acidità cc. di $\frac{NaOH}{100}$	$M_{92}P_2O_7$ mmgr.	Acidità cc di $\frac{NaOH}{100}$	$M_{92}P_2O_7$ mmgr.	Acidità cc. di $\frac{NaOH}{100}$	$M_{92}P_2O_7$ mmgr.
I.	acqua dist.	—	—	—	3,0	—	2,5	—	2,5	—	—	—
II.	acqua dist.	—	—	cloroformio	3,0	—	2,5	—	2,5	—	—	—
III.	—	liquido nutr.	—	—	14,0	—	44,0	—	42,0	—	—	—
IV.	—	liquido nutr.	—	cloroformio	15,0	—	14,0	—	20,0	—	—	—
V.	acqua dist.	—	fosfato tric.	—	8,0	—	8,0	4,8	7,0	—	17,5	5,0
VI.	acqua dist.	—	fosfato tric.	cloroformio	8,0	—	7,0	4,6	7,0	5,6	17,0	5,1
VII.	—	liquido nutr.	fosfato tric.	—	22,5	—	142,0	5,2	832,0	100,0	960,0	135,4
VIII.	—	liquido nutr.	fosfato tric.	cloroformio	23,0	—	15,0	7,0	5,0	10,6	reazione neutra	26,5
IX.	—	liq. nutr. ster.	fosf. tric. ster.	—	2,0	—	2,5	3,7	2,0	3,9	1,5	4,4

Oltre che una conferma di quanto avevamo già trovato nelle nostre prime ricerche e che è stato poi constatato anche da Koch e Kröber, questi risultati dimostrano la esistenza di un'azione solubilizzatrice, capace di aver luogo in presenza del cloroformio, ovverossia esercitata da fermenti non figurati. La entità di tale azione, quantunque molto minore (almeno nelle condizioni delle nostre esperienze) di quella dovuta alla attività intera di una flora microrganica, merita, in ogni caso, di esser tenuta in notevole considerazione.

Volendoci poi spiegare la influenza degli enzimi, dobbiamo ammettere che essa comprende una idrolisi del fosfato insolubile, in seguito alla quale si verifica la formazione di fosfato bi- o monocalcico e di una certa quantità di idrato di calcio, che, intanto, viene a neutralizzare l' acidità del mezzo.

Queste ricerche mettono in ancor maggiore evidenza la importanza che la flora microrganica del terreno ha nei processi di trasformazione del fosforo in seno al suolo. Lungi dal ritenere semplice l' opera degli infinitamente piccoli e chiare le conseguenze del loro intervento, noi pensiamo tuttora come molte altre ricerche rendansi necessarie per spiegare la loro influenza sulla nutrizione minerale delle piante superiori. Dei fattori che determinano la solubilizzazione dei fosfati ed, in genere, le trasformazioni del fosforo nel terreno agrario, quelle che si riferiscono all' opera dei microbi sono indubbiamente i più variabili: gli svariatissimi discordanti effetti di alcune concimazioni con fosfati solubili od insolubili, sotto condizioni apparentemente identiche, debbono essere appunto attribuiti principalmente a cause batteriologiche o, in senso più lato, a ciò che il Mol-

liard (1) ha chiamato “ natura biologica „ dei mezzi che servono di substrato ai vegetali.

Porgo vivi ringraziamenti al dott. A. Parrozzani per i preziosi aiuti gentilmente fornitimi nella parte sperimentale del lavoro.

Prendo poi quest' occasione per far notare che nei due precedenti lavori sullo stesso argomento, i dottori U. Cerza e G. Camiola non han fatto che collaborare alla preparazione tecnica delle esperienze ed eseguire le analisi.

---

(1) Molliard, C. R. 1903, I, p. 899.

F. SCURTI

LA CHIMICA DEL VINO

E

I SUOI RAPPORTI CON LA BIOCHIMICA VEGETALE

Fermentazione alcoolica e bouquet dei vini (*)

I.

Il vino dal punto di vista chimico.

Il vino è stato oggetto di ricerche chimiche fin dal 1646 per opera del medico Brouant (1), il quale ebbe per il primo l'idea di farne " l'anatomia ". Con la distillazione egli vi distinse una parte volatile composta prevalentemente di acqua e di alcool e un residuo oscuro, pesante e vischioso, in cui, insieme a numerose sostanze di natura complessa, potè riconoscere del cremor tartaro. In seguito Angelus Sala (2), Sachs (3),

(*) Il presente lavoro, premiato con una delle borse stabilite dal Comitato Ordinatore del VI. Congresso di Chimica Applicata, è stato già comunicato al VII. Congresso internazionale tenutosi in Londra nel maggio 1909.

(1) I. Brouant, *Traité de l'eau-de-vie ou anatomie théorique et pratique du vin*, Paris 1646, p. 46.

(2) Angelus Sala, *Opera chimica*, 1646, p. 46.

(3) I. Sachs, *Ampelografia*, Leipzig, 1661, p. 480.

Stahl (1), Sénac (2), Hoffmann, Macquer (3), Lémery (4), Rouelle, Fourcroy (5), Lavoisier (6), Fabroni (7), Gay-Lussac (8), Simon Morelot (9) dimostrarono nel vino la presenza degli acidi, della materia colorante, delle sostanze inorganiche, ecc. ed esposero le prime vedute sul fenomeno della fermentazione alcoolica. Da quell'epoca le ricerche divennero numerose e condussero in breve ad una conoscenza piuttosto estesa della composizione del vino, come ne fanno fede le tavole di Bouchardat, di Maumenè e di altri che ne hanno enumerato e classificato i diversi componenti conosciuti nel tempo in cui essi scrivevano.

I trattati moderni di enologia fanno una esposizione larghissima dei composti che sarebbero presenti nel vino; accanto all'alcool etilico, propilico, butilico, ecc. figurano numerosi acidi organici, eteri, elementi minerali, sostanze albuminoidi, materie coloranti e tanniche, glicerina, mannite, zuccheri, gomme, ecc. Ciononostante però la composizione del vino è lungi dall'essere conosciuta in modo completo, e anche oggi si può ripetere ciò che, 25 anni fa, diceva Gautier (10),

---

(1) Stahl, *Fundamenta chymiae dogmaticae et rationalis.*

(2) Sènac I. B., *Traité de la fermentation* (1723); *Nouveau Cours de chimie*, 1737, p. 414.

(3) Macquer, *Eléments de chimie pratique*, 1756 p. 684.

(4) Lémery, *Cours de Chimie*, Paris, p. 684.

(5) Fourcroy, *Eléments d' Histoire naturelle et de Chimie*, Paris, 1789, IV, p. 231.

(6) *Oeuvres de Lavoisier*, Paris, Imp. Imp. 1874, I, p. 107.

(7) Fabroni, *Arte di fare il vino*, Firenze, 1788.

(8) Gay Lussac, *Cours de chimie*, 1828, II, p. 21.

(9) Simon Morelot, *Cours théorique et pratique de pharmacie chimique*, 1805, II, p. 155.

cioè che il vino è un miscuglio così complesso e talmente delicato che i chimici non ne hanno ancora che sbozzato lo studio.

Sopratutto due punti sono rimasti assai oscuri, senza dubbio in causa delle difficoltà che ne presenta lo studio: il *bouquet*, cioè quel complesso di composti organici odoranti da cui deriva la spiccata fragranza dei vini vecchi, e la natura delle *sostanze estrattive*, comprese sotto il nome di gomme, destrine, ecc. e che hanno una importanza non lieve come alimento e come gusto.

II.

Bouquet dei vini.

Il Deleschamps, farmacista a Parigi, isolò per primo il principio che dà l'odore al vino, però egli non ne studiò nè la composizione, nè le proprietà, solo si rivolse a Liebig e a Pelouze (2) perchè ne ricercassero la natura. Questi due chimici sottoposero il prodotto a pazienti indagini e alla fine conclusero che esso era un etere speciale, a cui diedero il nome di *etere enantico;* essi ne descrissero le principali proprietà e la composizione e gli attribuirono la formula $C_{18}H_{36}O_3$, aggiungendo che doveva essere considerato come l'etere etilico di un acido particolare molto simile agli acidi grassi, della composizione $C_{14}H_{26}O_2$ e che essi chiamarono *acido enantico.* Infatti trattato

(1) A. Gautier, *La sophistication des vins.* Paris 1884.

(2) Liebig e Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, II, LXIII, p. 134; *Annalen der Chemie und Pharm.*, XIX, 1836, p. 241.

con la potassa caustica esso si scindeva facilmente in alcool ed enantato di potassio; distillando a bassa temperatura si poteva separare l'alcool dal sale potassico. Liebig e Pelouze, pure affermando la presenza dell'etere enantico nel vino, non riuscivano però a spiegarne il modo di formazione. Non esistendo un tal prodotto nell'uva, bisognava ammettere che esso erasi formato durante la fermentazione alcoolica.

I risultati di Liebig e Pelouze furono confermati da Balard (1), che riscontrò lo stesso etere, assieme all'alcool amilico, nelle acquaviti di vinaccia, e da Mulder (2), il quale, nella distillazione di liquidi provenienti da cereali fermentati, riuscì a separare dal residuo un olio che affermò essere identico all'etere enantico di Liebig e Pelouze. Mulder da ciò concludeva che con tutta probabilità l'etere enantico doveva essere un prodotto costante delle fermentazioni alcooliche.

Contemporaneamente Zenneck (1837), congelando il vino e poi distillando la parte alcoolica separata dal ghiaccio, riusciva ad ottenere dal residuo della distillazione un olio dotato di forte potere aromatico simile a quello del vino da cui era partito e al quale Zenneck attribuiva la proprietà di comunicare al vino il suo bouquet. Contrariamente all'opinione di Mulder, egli però aggiungeva che un tale prodotto doveva preesistere alla fermentazione.

Più tardi Faurè (3) con una distillazione speciale otteneva un liquido spiritoso che egli qualificava come bouquet dei vini ed affermava essere differente dall'etere

---

(1) Balard, *Annales de Chimie et de Physique* (3) XII, p. 274

(2) Mulder, *Poggendorf's. Annalen*, XLI, 1837, p. 582.

(3) Faurè, *Analyse chimique des vins de la Gironde*, 1844.

enantico; a seconda dei vini esso possedeva, secondo Faurè, proprietà speciali; generalmente però era dotato di un odore che ricordava la mandorla, la nocciuola o il lampone e formava col riposo un deposito mucillaginoso. Faurè attribuì a tale precipitazioni una grande analogia con gli stearopteni, che si depositano da certi olî essenziali e ritenne quindi la sostanza aromatica, rimasta nel liquido alcoolico, identica con gli oleopteni solubili degli olî essenziali.

Stikel invece pretese che il bouquet fosse dovuto ad un olio grasso liberatosi in seguito alla fermentazione.

Una nuova ipotesi emise Winckler (1) nel 1852, e cioè che il bouquet fosse prodotto da un sale neutro volatile, risultante dalla combinazione di un acido dotato di odore aromatico con una base anch'essa fortemente aromatica, entrambi contenuti nell'uva; questa base secondo Winckler era energica come l'ammoniaca, azotata al pari di essa e capace di generare sali neutri con gli acidi. Tali notizie però venivano poco dopo dimostrate del tutto inesatte; difatti Oudemans, trattando il vino di Bordeaux secondo le indicazioni di Winckler, dimostrò come la base da questi segnalata non era altro che ammoniaca; anche Guning (2) sulle uve di Spagna non riusì ad isolare altro che ammoniaca ordinaria senza alcun'altra base.

Mentre queste diverse ipotesi si discutevano, Delffs (3) pensava di sottoporre a più dettagliate ricerche l'etere enantico di Liebig e Pelouze. Procura-

(1) Winckler, *Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Constitution des Weines,* 1852.

(2) Mulder, *Chimie du vin*, p. 292.

(3) W. Delffs *Pogg, Annalen,* LXXXIV, 1851, p. 1851, p. 505; *Annales de chimie et de physique* (3) XXXIV, 1852, p. 328.

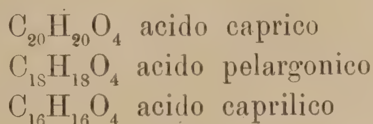
tosene a tal uopo una sufficiente quantità, egli lo sottopose alla distillazione frazionata; il liquido bolliva da 240° a 246° e per rettificazione fornì un prodotto bollente a 224°. Delffs spiegò la differenza di 22° nel punto di ebollizione col fatto che era stato nel primo caso adoperato un termometro non controllato. L'analisi dell'olio e dell'acido grasso liberatosi per saponificazione lo indusse a vedere nell'acido enantico una completa analogia con l'acido pelargonico di Redtenbacher e Pflefs (1); egli li ritenne se non identici per lo meno isomeri e attribuì loro la formula $C_{18}H_{36}O_4$. I risultati di Mulder venivano però poco dopo infirmati da A. Fischer (2). Questi prese come oggetto delle sue ricerche un olio di vino che si fabbricava in grande scala ad Hambach presso Neustadt nello stabilimento di Lichtenberger, il quale ne faceva oggetto di un commercio importante. Quest'olio veniva ottenuto distillando in corrente di vapore la cosidetta feccia di vino, cioè la parte inferiore del liquido delle botti; si otteneva così un prodotto contenente 30 % di alcool più l'olio in questione, il quale nella distillazione diretta restava indietro come residuo. Dalle ricerche eseguite dal Fischer su tale prodotto, che doveva constare, almeno in massima parte, di etere enantico, risultò invece che esso era un prodotto complesso che non bolliva a temperatura costante; non conteneva affatto alcun etere particolare, ma sibbene in forma di eteri etilici un miscuglio di *acido caprilico e caprico*, che

(1) Redtenbacher e Pflefs, *Ann. d. Chemie u. Pharm.*, LIX, p. 52.

(2) A. Fischer, C. R., LI, 1860, p. 164; *Inaugural Dissertation Goettingen,* 1860; *Journal de Pharm. et de Chimie* (3) XXXVIII, 1861, p. 463; *Annalen der Chemie und Pharm.* CXVII, 1861, p. 307.

egli potè separare, ricorrendo alla precipitazione frazionata con acetato di bario secondo Heintz (1).

Il Nicklés (2) nel riassumere queste osservazioni nel “ Journal de Pharmacie et de Chimie „, notava come essendo la formula dell'acido pelargonico intermedia fra quella dell'acido caprico e quella dell'acido caprilico,



$C_{20}H_{20}O_4$ acido caprico
$C_{18}H_{18}O_4$ acido pelargonico
$C_{16}H_{16}O_4$ acido caprilico

poteva trattarsi di un acido risultante dalla combinazione dell'acido caprico col caprilico.

Più tardi dopo che Tilley (3) trovò fra i prodotti dell'azione dell'acido nitrico sull'olio di ricino l'acido $C_{14}H_{26}O_3$, vicinissimo per composizione e per proprietà all' acido enantico di Liebig e Pelouze e dopo che Grimshaw e Schorlemmer (4) dimostrarono che la sostanza isolata dal Tilley era impura e che all'acido da lui trovato competeva invece la formula $C_7H_{14}O_2$, essendo semplicemente l'acido grasso normale a 7 atomi di carbonio, venne generalmente ritenuto che l' acido enantico altro non fosse che acido eptilico normale e l'etere enantico, per conseguenza, eptilato di etile normale.

L'origine puramente grassa dell'etere enantico veniva ancora confermata da Stracke (5), il quale dimo-

---

(1) Heintz, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, XXVI, p. 313.

(2) Nicklés, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, (3) XXXVIII, p. 74.

(3) Tilley, *Ann. der Chemie u. Pharm.*, XXXIX, 1841, p. 160.

(4) Grimshaw e Schorlemmer, *Ann. der Chemie u. Pharm.*, 1873, CLXX, p. 137.

(5) E. Stracke, *Archiv. der Fharmacie* (2) CVII, 1861, p. 321; *Journal de Pharmacie et de Chimie*, XLI, p. 442.

strava come in ogni liquido entrato in fermentazione alcoolica l'aggiunta di una emulsione oleosa produceva un odore vinoso uguale all'etere enantico.

Egli spiegava questo comportamento delle emulsioni di olî grassi, ammettendo che durante la fermentazione avvenisse una ossidazione del grasso, in seguito alla quale accanto ad acido enantico si formavano con tutta probabilità piccole quantità di acido butirrico, caprilico e capronico, i cui derivati eterei producevano poi le molteplici modificazioni dell'odore vinoso. Stracke notava ancora come tale formazione di principî odoranti era indipendente dalla presenza dell'acido tartarico, condizione ritenuta indispensabile da Liebig, da Mulder e da altri, e rilevava l'importanza delle sue ricerche per preparare vini artificiali e per ottenere dai cereali un alcool simile, anche nell'odore, allo spirito di vino.

Contemporaneamente Maumemé (1) comunicava alla Società Chimica di Parigi di essere riuscito a riprodurre il bouquet dei vini per mezzo degli eteri di acidi grassi: l'etere valero-amilico, etere butirrico ecc. Nella stessa seduta Dumas (2) aggiungeva di avere constatato anche egli da lungo tempo che il bouquet dei vini era dovuto alla presenza di composti eterei complessi.

Nuove indagini sul bouquet dei vini fece Berthelot (3) nel 1863. Le ricerche di questo geniale sperimentatore francese meritano di essere riferite estesamente.

Berthelot per studiare il bouquet dei vini co-

---

(1) Maumené, C. R., LVII, 1863, p. 482.
(2) Dumas, C. R., LVII, 1863, p. 482.
(3) Berthelot, C. R., LVII, 1863, p. 231 e 287.

minciò con l'estrarne una certa quantità con etere. Agitando a freddo in un vaso pieno di acido carbonico il vino con l'etere privato d'aria, ed evaporando in seguito il solvente a bassa temperatura in una corrente di CO_2, egli ottenne un estratto di peso inferiore al millesimo del peso del vino impiegato. L'odore del vino e il gusto particolare, secondo quanto riferisce Berthelot, si trovavano concentrati in questo estratto; il vino spossato aveva un sapore acido-alcoolico pochissimo gradevole.

In questo estratto egli potè riconoscere:

1. Un olio essenziale insolubile nell'acqua che conteneva senza dubbio l'etere enantico e gli altri eteri neutri e poco volatili del vino.

2. Una piccola quantità di alcool amilico, che passava nella distillazione immediatamente dopo l'etere impiegato come solvente.

3. Una piccola quantità di acido di cui si poteva evitare anche la presenza nell'estratto etereo, saturando esattamente il vino con la potassa prima di agire con etere.

4. Una traccia di materia colorante gialla, che si poteva lasciare indietro per mezzo dell'alcali come sopra.

5. *Un principio neutro*, la cui facile alterazione sotto l'influenza dell'aria e del calore corrispondeva a quella del vino. Questo principio non si combinava nè cogli acidi ne cogli alcali, per lo meno immediatamente. Era liquido, pressochè fisso, facilmente volatile col vapor d'acqua o con una corrente prolungata di acido carbonico, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. L'etere lo toglieva all'acqua anche alcoolizzata, come risultava dal processo seguito nella sua estrazione, ma

il solfuro di carbonio non lo estraeva in quantità apprezzabili. Il calore e l'ossigeno atmosferico lo alteravano con grande facilità. L'attitudine ad ossidarsi si manifestava egualmente nelle sue reazioni; esso infatti riduceva a freddo il nitrato d'argento ammoniacale, precipitava il tartrato cupro-potassico, s'imbruniva con la potassa, ecc.

Tutte queste reazioni si riscontravano nel vino, ma esse erano in tal caso dovute non solo all'esistenza del principio in questione, neutro e solubile nell'etere, ma inoltre, come l'esperienza dimostrava, all'esistenza di altri principî, che l'etere non sottraeva al vino anche alcoolizzato (glucosio, acido gallico ecc.).

Da un tal complesso di caratteri poteva ritenersi che il detto principio verosimilmente apparteneva al gruppo delle aldeidi ossigenate derivate dagli alcoli poliatomici.

6. — Finalmente un *principio poco volatile*, il cui odore ricordava lontanamente quello del vino e che resisteva all'azione del nitrato d'argento ammoniacale. Quest'altro composto sembrava essere un prodotto di trasformazione del precedente.

Da tali risultati Berthelot concluse che il *bouquet* dei vini doveva attribuirsi a due gruppi diversi di composti, cioè agli *eteri* (etere enantico ecc.) e alle *aldeidi*, o meglio a principî ossidabili di natura aldeidica, che dovevano avere un ufficio importante non solo nell'invecchiamento, ma anche nell'alterazione dei vini. Con tutta probabilità i fenomeni permanenti o lentamente variabili dovevano essere attribuiti sopratutto agli eteri, le variazioni brusche particolarmente ai principi ossidabili.

Dopo Berthelot fu finalmente Ordonneau che ri-

ferì ancora sulla composizione dell' etere enantico. Questi, operando su 20 ettolitri di vino di un grande vigneto della Vandea ottenne 30 litri di acquavite che dopo parecchie distillazioni frazionate diede gr. 422 di un olio verde, contenente gr. 82 di alcoli superiori e gr. 340 di essenza commercialmente detta, la quale conteneva per mille i corpi seguenti:

caprilato di etile	185
caprato di etile	555
laurato di etile	105
miristato di etile	55
acidi liberi	100
	1000

Non conteneva nè acido pelargonico, nè acido undecilico; ma dovevano probabilmente essere presenti degli acidi grassi più elevati, non distillabili col vapor d'acqua a temperatura ordinaria.

In base alle risultanze di tali studi (esclusi quelli di Ordonneau comparsi posteriormente) così Bechamp (1) spiegava nelle sue lezioni sulla fermentazione alcoolica la causa che produce l'invecchiamento dei vini " Tutti gli elementi che il vino contiene, acido succinico, acetico, tartarico, enantico ed altri acidi grassi, la glicerina, gli alcoli, gli eteri, le sostanze estrattive ecc. possono reagire gli uni sugli altri. Dall'azione lenta degli acidi sugli alcoli prendono origine nuovi eteri differenti da quelli che io ho riscontrati. Gli alcoli: l'alcool ordinario, l'amilico, ecc. si ossidano in parte o si formano delle aldeidi odoranti. Più tardi nelle bottiglie

(1) Bechamp, C. R., LXI, 1865, p. 403.

queste azioni continuano e alla lunga il vino finisce per acquistare il suo pregio, e il suo bouquet finisce di svilupparsi „.

Pasteur (1) (1873) distinse nei vini i bouquet naturali e i bouquet acquisiti. I primi, egli disse, esistono nell'uva e passano direttamente nel vino, i secondi sono apportati dai processi di vinificazione e il loro sviluppo è quasi esclusivamente prodotto dall'ossigeno atmosferico.

Secondo Maumenè (2) (1876), l'illustre chimico enologico di Lione, il bouquet dei vini sarebbe multiplo come il profumo dei fiori; l'etere enantico ed altri eteri, l'alcool amilico, etilico, ecc., le aldeidi e forse anche certi oli essenziali sarebbero gli elementi, all'insieme dei quali si deve applicare il nome di bouquet. Esso varia, secondo lo stesso autore, colle circostanze nelle quali ha luogo lo sviluppo dell'uva. Il suolo ha una grande influenza su di esso, poichè la stessa specie su terreni differenti non dà gli stessi risultati. L'influenza della fermentazione sarebbe infine egualmente considerevole e ancora la maturità dell'uva sembrerebbe una condizione fondamentale per il suo sviluppo.

Viard (3) di accordo con Maumenè pensa che l'alcool etilico e i suoi omologhi, le aldeidi, gli acidi liberi del vino e le essenze che pare esistano nell'uva, costituiscano un insieme che agisce sui sensi del gusto e dell'odorato come la riunione dei suoni agisce sul senso dell'udito. A differenziare i diversi vini contri-

---

(1) Pasteur, C. R., LXIX, 1869, p. 580.

(2) Maumemè, *Travail des vins*, Paris, 1890.

(3) Viard, *Traité géDéral des Vins*, Paris, 1884, p. 37.

buirebbe non solo la presenza o meno di particolari composti, ma anche la diversa proporzione dei vari eteri.

Circa la causa che produce l'invecchiamento dei vini, fin dal 1865 Bèchamp pensava che fosse una fermentazione provocata da microrganismi che succedono al fermento alcoolico propriamente detto, e credeva che il vino invecchia e migliora per una influenza analoga a quella per cui si guasta. In questo modo di vedere Bèchamp (1) insistè anche dopo che Pasteur (2) qualificò tali conclusioni come temerarie, e affermò che il segreto per fare invecchiare i vini è quello di favorire la produzione dei microrganismi buoni, ciò che può realizzarsi mediante l'applicazione di un calore moderato (3).

---

(1) Bechamp, C. R., LXIX, p. 892.

(2) Pasteur, C. R., LXIX, p. 530.

(3) L'influenza particolare del lievito nella fabbricazione del vino è stato oggetto di una serie di ricerche iniziate fin dal 1887 da Duclaux (*Annales de l'Institut Pasteur*. 1887), il quale affermò di essere riuscito ad isolare da un vino di Champagne un fermento capace di fornire ai mosti, in cui si lasciava fermentare, un odore più soave e marcato che i lieviti ordinari. Più tardi Jacquemin, (C. R., 1888), Marx (*Mon. scient.*, Nov. 1888), Romnier (C. R., 1889), Riviere, Martinand e Rietsche (C. R. 1889), Perraud, Kayser, Rosenthiel (C. R., 1902, p. 1387; CXLVI, 1908, p. 1224 e 1417) in Francia, Muller-Thurgau, Wortmann (*Mitt. über Weinbau u. Kellerwirtschaft* 1893, N. 6 e *Land. Jahrbucher*, XXIII, 1894, p. 535, ecc.) in Germania, Forti, (*Staz. Sper. Agr. It.*, 1891, p. 243 e 241), Pantanelli, ecc. in Italia, [*Staz. Sper. Agr. It.*, XXXIX, 1906. p. 543]. La vinificazione con fermento puro e bisolfito nella vendemmia 1907, Conegliano, 1908; « Vinificazione razionale del lambrusco », *Rivista di Conegliano*, XIII, 1907, p. 357], cercarono di spingere avanti la soluzione del problema, consistente nel trovare per ciascun mosto il lievito capace di generare il miglior vino; i tentativi non seguiti da vero successo continuano ancora. Cfr. Lopriore, Esperienze relative all'impiego dei lieviti puri, *Annali del Ministero di Agricoltura*, vol. 215, p. 82.

Trillat (1) recentemente ha voluto rimettere in onore le vecchie scoperte di Magnes-Lahens (2) dell' acetaldeide e di Döbereiner (3) dell' acetale. Egli dal fatto che l' alcool etilico si ossida con la più grande facilità per formare acetaldeide anche sotto la semplice azione dei micodermi, i quali pare abbiano le proprietà catalitiche dei corpi porosi e agiscano come agenti di ossidazione, e dal fatto che le aldeidi danno facilmente luogo a formazione di acetali, composti dotati di forte potere aromatico, crede sia razionale ammettere che il profumo del vino sia dovuto in parte ad acetali o a loro derivati. Una ulteriore ossidazione trasformerebbe le aldeidi in acidi, da cui seguirebbe la formazione degli eteri. Alla formazione delle aldeidi seguirebbero infine, nel caso di malattie, processi di resinificazione. Così l' acetaldeide secondo Trillat avrebbe un ufficio importante nelle modificazioni che subisce il vino, sia che si tratti del suo invecchiamento, sia che si tratti della sua alterazione.

L' invecchiamento corrisponde ad una ossidazione normale degli alcoli del vino, cioè a dire alla formazione di aldeidi, alla loro acetalizzazione e alla loro eterificazione.

Sotto l' influenza di certe malattie la proporzione delle aldeidi aumenterebbe; secondo le circostanze esse o formerebbero una combinazione con la materia colorante del vino o verrebbero resinificate dai sali minerali del vino stesso.

---

(1) Trillat, C. R., CXXXVI, 1903, p. 171.

(2) Magnes-Lahens, *Jour. de Pharm et de Chimie*, 1855, XXVII, pag. 37.

(3) V. Portes e Ruyssen, *Traitè de la vigne et de ses produits*, II, p. 503.

III.

Sostanze zuccherine, gommose, destriniche ecc. dei vini sani e completamente fermentati.

La presenza di sostanze dotate di potere riduttore al Fehling nei vini sani e completamente fermentati è stata osservata già da molto tempo. Però non tutti gli enochimici sono stati concordi nel ritenerle vere e proprie sostanze zuccherine.

Basandosi sul fatto che sono frequenti nelle reazioni chimiche i casi, in cui si forma ad un certo punto uno stato di equilibrio, in seguito al quale i processi o si fermano completamente o procedono lentissimamente, quasi impercettibilmente, sostenevano alcuni che fosse naturalissima la presenza di piccole quantità di composti zuccherini nei vini anche completamente fermentati, essendo il processo fermentativo perfettamente paragonabile ai processi chimici, in ispecie nel caso di una così grande diluizione come appunto quella dei vini.

Altri invece in base a ricerche dirette negavano il contenuto anche piccolo, in composti zuccherini, dei vini, asserendo che trattavasi invece di sostanze di natura diversa, dotate solo di potere riduttore sul Fehling.

Vanno ricordati fra gli ultimi Diez (1) Neubauer, Hoppe-Seyler e Schubert (2), che ritennero si trattasse di una destrina speciale del vino, fra i primi Nessler (3) e Petit (4), l' ultimo dei quali, esaminando

(1) Diez, *Neues Jahrb. f. Pharm.*, XXIII, p. 267.
(2) Schubert, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IX, 1870, p. 112.
(3) Nessler, *Der Wein*, 2. Auflage 1866.
(4) Petit, C. R., LXIX, 1869, p. 1203.

numerosi vini di Bordeaux, Bourgogne, Cahors, ecc., notava che non solo essi contenevano quasi tutti una piccola quantità di composti zuccherini, ma che tali zuccheri, separati dalle sostanze del vino che ne ostacolavano la fermentazione, si mostravano perfettamente fermentescibili.

Questa circostanza è stata però recentemente negata da Weiwers (1), il quale in seguito a speciali ricerche ha concluso che essi non appaiono suscettibili di fermentazione. Poichè verso l' orcina cloridrica e la fenilidrazina essi si comportavano come i pentosi, particolarmente come l' arabinosio, egli li considerò come miscugli di arabinosio destrogiro e levogiro.

A queste divergenze circa la presenza e la natura degli zuccheri altri ne vanno aggiunte in riguardo alle sostanze gommose.

Fu il primo Béchamp (2) nel 1862 ad accorgersi della presenza nel vino di una sostanza di natura gommosa. Egli osservò che deviava a destra il piano della luce polarizzata e che, sotto l' influenza dell' acido solforico, acquistava la proprietà di ridurre il liquido cupropotassico.

Poichè le gomme sono in generale levogire (3), egli pensò che si trattasse della destrina di Diez, Neubauer, Schubert ed altri. Però un esame più attento fatto due anni dopo (4) lo portò a differenziare tale sostanza dalle vere destrine e a ritenerla invece come un elemento " *caratteristico del vino* ". Egli notò ancora che ad essa si accompagnava un' altra sostanza pure destro-

(1) Weiwers, *Dissertation*. Aachen, 1906, p. 33.

(2) Béchamp, C. R., LIV, 1862, p. 1148.

(3) Béchamp, C. R., LXXXI, 1875, p. 242.

(4) Béchamp, C. R., LXXX, 1875, p. 213.

gira, ma a funzione piuttosto acida, la quale riduceva il Fehling al pari del glucosio, ma da cui differiva per l' intensità della rotazione e perchè non fermentava col lievito di birra. Béchamp chiamò la prima: *sostanza destrogira A*, la seconda: *sostanza destrogira B*.

Intanto Pasteur (1), facendo analoghe ricerche sul vino, aveva segnalato la presenza di una sostanza che egli aveva caratterizzato come una *gomma*, non solo per le sue proprietà fisiche, analoghe alle vere gomme, ma più di ogni altro per le proprietà che essa presentava di fornire, al pari della gomma arabica, per ossidazione con acido nitrico, acido mucico.

Chancel (2) osservando che il processo di preparazione della *sostanza destrogira A* di Béchamp non differiva essenzialmente da quello seguito da Pasteur per ottenere la sua gomma, pensò che i due composti dovessero essere identici. A tal uopo egli li preparò dallo stesso vino secondo le indicazioni di Béchamp e di Pasteur, dimostrò che avevano lo stesso aspetto, la stessa azione sulla luce polarizzata, l' istesso comportamento verso l' HNO_3, (tutti e due fornivano acido mucico), si comportavano come gomme alla reazione di Roussin (3) e concluse dicendo che la sostanza A di Béchamp altro non era che la gomma di Pasteur, però una gomma destrogira.

In quanto poi alla sostanza *destrogira B* di Béchamp, che come abbiamo detto presentava carattere acido, Maumenè (4) osservò che probabilmente doveva trattarsi dell' acido destrogiro da lui precedentemente scoperto e

(1) Pasteur, *Etudes sur les vins*, 1866, p. 213.

(2) Chancel, C. R., LXXXI, 1875, p. 46.

(3) Roussin, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 5 serie, VII, p. 251.

(4) Maumené, C. R., LXXX, 1875, p. 1026.

che forse era dell' acido trigenico. Così cadevano col sospetto di composti già noti, l' una e l' altra delle sostanze isolate da Béchamp.

Alcuni anni dopo Reboul (1), esaminando in occasione di alcune ricerche sui vini di uva passa, il potere rotatorio specifico della gomma di un vino di uva passa di Corinto, faceva l' osservazione che la gomma in esso contenuta dava alla determinazione del potere rotatorio specifico dei valori di gran lunga inferiori a quelli trovati da Béchamp per le gomme dei vini del Mezzogiorno della Francia.

A queste discordanze però nessuno diede alcun peso. Solo parecchi anni dopo (1895) Nivière ed Hubert (2) pensarono di riesaminare la natura chimica della gomma del vino. Essi vollero verificare quanto di vero vi fosse nell' affermazione di Pasteur che la gomma contenuta nei vini fosse identica con la gomma arabica. A tal' uopo essi eseguirono una serie di saggi paralleli, dai quali risultò una differenza nettissima fra i due corpi. Poichè mentre la gomma arabica nell' ossidazione con l' HNO_3 forniva solo 35 % di acido mucico, la gomma del vino da essi isolata ne dava 70-75 %; mentre la gomma arabica con $H_2S\,O_4$ dava arabinosio e con gli agenti riduttori arabite, la gomma del vino nelle stesse condizione dava galattosio e, con gli agenti riduttori, dulcite. In tal modo essi conclusero che, più che alla gomma arabica, la gomma del vino si avvicinava alla pectina di Fremy. La mucillagine di Vauquelin, l' enantina di Fauré avrebbero, secondo i detti ricercatori, una grande analogia con questa gomma.

(1) Reboul, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, serie 5, II, 1880, p. 117 e 201.

(2) Nivière e Hubert, C. R., 1895, CXXI, p. 360.

All' infuori di alcune altre osservazioni di Müntz e Lainé (1) intorno alle sostanze pectiche dell' uva e del vino comparse tre anni or sono, non si è occupato più alcuno della questione.

*
* *

Da questa breve rassegna emerge chiaramente che se la composizione dei vini nelle sue grandi linee può dirsi conosciuta, essendo ben determinate le sostanze che vi entrano in notevole proporzione, notizie incerte si hanno però sulle numerose sostanze che vi entrano in piccolissime proporzioni, che l' analisi chimica stenta a svelare e che pur tuttavia hanno una parte non indifferente sulle proprietà organolettiche della bevanda.

Così dei numerosi principî odoranti che entrano nella composizione del bouquet, non si ha un criterio determinato nè generale, nè per tipo, nè per contrada, nè per età. Si possiedono solo dei dati in gran parte mal sicuri, spesso contraddittori, tratti per lo più da ricerche eseguite su preparati commerciali (olî di vino, acquaviti, cognac), di cui nessuno potrebbe dire fino a qual punto essi rispecchino il vino originario.

Notizie ancora più confuse si hanno sulle sostanze estrattive di cui abbiamo fatto testè cenno: zucchero, gomme, mucillagini, pectine, destrine ecc., alcune delle quali furono ritenute composti speciali del vino e descritte con i caratteri più diversi.

Poichè ciascun composto, agendo in rapporto non solo alla sua qualità, ma ancora alla sua quantità, contribuisce a dare a ciascun vino la sua impronta parti-

---

(1) A. Müntz e E. Lainé, *Moniteur Scientifique*, 1906, p. 221.

colare, è ovvio come la loro conoscenza debba riuscire del più grande interesse. Ciò che chiamasi corpo del vino, freschezza, robustezza, vellutato ecc. altro non è che l' effetto di speciali componenti in speciali proporzioni. E l' assenza o l' insufficienza di questo o di quell' altro composto che fa classificare il vino fra i tipi ordinari piuttosto che fra i vini fini e di lusso.

In alcuni casi, e sopratutto quando si tratti di vini liquorosi, sono gli zuccheri che danno quella certa pastosità che si rimarca così facilmente, in altri casi il gusto particolare è l' effetto della presenza di sostanze di natura gommosa, mucilaginosa ecc., le quali, anche quando entrano in un liquido in piccolissima quantità, sono capaci di conferirgli proprietà che il palato riconosce con estrema facilità. Basta ricordare certe tisane, in cui le mucillagini non entrano che in proporzioni estremamente piccole e tuttavia possiedono quelle speciali proprietà organolettiche comunemente note.

In vista di un tale stato di cose non ci è sembrato privo di interesse scientifico e pratico di portare con nuove ricerche un contributo in questo campo così incerto e pieno di lacune della chimica enologica.

E però noi abbiamo creduto che a rendere più accessibile e meno intricato il problema *fosse necessario tener distinti nel miglior modo i prodotti della fermentazione alcoolica da quegli altri che rimasti inalterati o quasi durante l' attività dei fermenti, potevano considerarsi come un gruppo di composti passati intatti (o quasi) dall' uva nel vino.*

Abbiamo perciò studiato i primi sulla scorta delle conoscenze piuttosto estese che si hanno oggi sulle fermentazioni alcooliche; ed i secondi in rapporto ai recenti studi fatti sull' intima composizione dei frutti, partico-

larmente sulla chimica delle pareti celullari, studi in cui tanta parte hanno avuto le ricerche della scuola di Tollens e di Schulze.

Prima di descrivere le nostre osservazioni crediamo utile a scopo di chiarezza di dare un breve sguardo alle conoscenze odierne sulla fermentazione alcoolica e agli studi fatti in merito alla composizione dei frutti e che faremo precedere da alcune osservazioni particolarmente interessanti sul frutto della vite.

IV.

Fermentazione alcoolica.

La quantità di alcool che si forma nella scomposizione che subiscono il glucosio ed altri esosi per opera dei fermenti alcoolici risulta, come è noto, costantemente inferiore di circa il 6 $^0|_0$ a quelle che la teoria richiederebbe per l' equazione:



$$C_6 H_{12} O_6 = 2CO_2 + 2C_2 H_5 OH$$

Si è potuto constatare che il residuo è formato prevalentemente da glicerina (2,6 — 3,6 $^0|_0$) e da acido succinico (0,4 — 0,7 $^0|_0$); il rimanente consta di un certo numero di prodotti volatili, che per la loro piccola quantità sono stati per un certo tempo considerati semplicemente come impurezze. La loro importanza è stata messa in rilievo solo più tardi e precisamente dopo che Rabuteau (1) e poi Dujardin Beaumetz (2), Audigé,

(1) Rabuteau, *Union pharmaceutique*, 1879, p. 23.

(2) Dujardin Beaumetz, *Bull. de l' Accad. de médic.*, 1884, p. 471.

Duclaux (1) ed altri ne segnarono il grande interesse dal punto di vista igienico.

Fra i prodotti volatili della fermentazione alcoolica o impurezze delle acquaviti, vanno ricordati gli acidi grassi, le aldeidi, gli alcooli superiori, e gli eteri (2).

1) *Acidi volatili.* Essi si producono in tutte le fermentazioni alcooliche e si compongono per la maggior parte di acido acetico, il quale si forma per ossidazione dell' alcool etilico; nei mosti di uva (3) si può in piccola parte anche formare per parziale distruzione degli acidi organici.

Accanto all' acido acetico compaiono tracce di acido formico (4) e generalmente anche di acido proprionico, butirrico ecc. La presenza di questi ultimi va attribuita secondo alcuni all' intervento di microrganismi diversi dal fermento alcoolico, tanto vero che la quantità degli acidi volatili varia con le condizioni delle esperienze (5), col lievito impiegato (6), con la temperatura, la materia azotata ecc.).

---

(1) Duclaux, *Ann. de l' Institut Pasteur* 1896; vedi anche G. Rossi, La questione dell'alcool, *Staz. sper. agr.*, Modena 1899, 1.° e 2.° Contributo.

(2) Kayser e Demolon, *Contribution à l' étude des produits volatils dans la fermentation alcoolique*, Paris, 1907.

(3) Il mosto di uva già ne contiene delle piccole quantità che variano da gr. 0.1-0.2 per mille.

(4) V. in proposito: Raymann, e Kruis, *Chemisch - bilogische Studien*, t. I; Khoubachian, *Ann. Inst. Pasteur*, VI, p. 600, il quale ha segnalato l' acido formico nei vini normali; Duclaux, *Ann. Inst. Pasteur*, VI, p. 593, Thomas, C. R., 1903, CXXXVI, p. 1015; Iwanoff, *Ann. Inst. Pasteur*, VI, p. 131, Kayser, *Die Hefe*, München 1908, p. 67; Bechamp, C. R. LVI, p. 269, 1086 e LVII, p. 469 e 674.

(5) Vedi Lafar, *Centbl. f. Bakt., u. Parasitenkunde*, 1893; Meissner, *Studien über den Einfluss organ. Säuren auf die alcool. Gärung. Land. Jahrbücher*, 1894.

(6) Anrhor, *Zeit. für phys. Chem.*, XII, 1888, p. 64; Müller-Thurgau, *Jahresber. der Versuchsanstalt* in Wädensweil 1894-1895.

Duclaux considera gli acidi volatili come semplici prodotti di escrezione, avendo egli osservato che anche quando si lava completamente il lievito in modo da sbarazzarlo da tutti i prodotti solubili, si riscontra dopo alcune ore una nuova quantità di questi acidi. Da ciò egli deduce che è durante la trasformazione intracellulare dei tessuti del lievito che l' acido acetico prende origine, e la quantità di acido prodotto sta perciò in rapporto assai approssimato con l' attività della vita cellulare nelle condizioni dell' esperienza.

Buchner e Meisenheimer (1) hanno però constatato che la formazione dell' acido acetico ha luogo egualmente nella fermentazione dello zucchero senza cellule viventi.

2) *Aldeidi.* I prodotti della distillazione del vino mostrano in generale le reazioni delle aldeidi.

Questi composti possono formarsi sia in presenza di aria per ossidazione blanda dell' alcool sotto l' influenza dell' ossigeno atmosferico, la cui azione può esser molto favorita dalle ossidasi, sia ancora in assenza di aria per riduzione degli acidi grassi. (Durin (2) Woltering).

Roeser (3) ha fatto in proposito uno studio dettagliato, dimostrando come i diversi lieviti ne producono delle quantità assai variabili, particolarmente in presenza dell' ossigeno atmosferico.

Fra le aldeidi è stata riscontrata l' aldeide piromucica o furfurolo (4).

---

(1) Buchner e Meisenheimer, *Ber. d. chem. Ges.*, XXXVII, 1904, p. 417; 1905. XXXVIII, p. 620.

(2) Durin, *Journal dist. francaise* 1890.

(3) Roeser, *Ann. Institut Pasteur*, 1893.

(4) Lindet, C. R. 1890, CXI, p. 236; Chapmann. *Journal of the sed. Inst.* of Brewing 1898; Heim, *Zeit. fur's ges., Brauwesen,* 1908; Raymann e Kruis, *Mittheil. der Versuchs-Stat., für Spiritusindustrie,* 1891.

3) *Alcoli superiori.* Oltre all' alcool etilico il lievito fornisce ancora degli alcoli con un numero maggiore di atomi di carbonio e detti perciò *alcoli superiori o olio di fusel.* Essi constano principalmente di alcool amilico associato a piccole quantità di alcool propilico, butilico, essilico, ecc.

È interessante a questo riguardo la questione dell' alcool butilico. In un' acquavite pura, preparata nel 1804 e analizzata 20 anni dopo, Ordonneau (1) aveva constatato la presenza di alcool butilico normale (P. E. 116°).

Costituendo questo risultato una differenza marcata fra l' alcool del vino e gli alcoli provenienti dalle fermentazioni per azione del *Mycoderma cerevisiae*, l' anno appresso (2) egli esaminò comparativamente del cognac vecchio e dell' acquavite proveniente da alcool industriale. Anche quì egli ebbe a constatare che mentre dal cognac si otteneva alcool butilico normale, i prodotti della distillazione dell' alcool industriale fornivano alcool isobutilico. Da ciò egli dedusse che l' alcool butilico normale doveva essere considerato come un prodotto della fermentazione alcoolica per azione del lievito ellittico, mentre l' alcool isobulitico doveva prodursi nella fermentazione sviluppata dal lievito di birra. Queste conclusioni richiamarono l' attenzione dei sigg. Claudon e Morin (3), i quali pensarono di sottoporre lo zucchero alla fermentazione del lievito ellittico; esaminando i prodotti della fermentazione, essi trovarono per 100 Kg. di zucchero:

---

(1) Ordonneau, C. R. 1885, p. 847.
(2) Ordonneau, C. R. 1886, p. 217.
(3) Claudon e Morin, C. R. CIV, 1887, p. 1109.

Aldeidi		tracce
Alcool etilico	gr.	50615
» propilico	»	2
» isobutilico	»	1,5
» amilico	»	51
Etere enantico	»	2
Isobutilen-glicol	»	158
Acido acetico	»	205
» succinico	»	452
Glicerina	»	2120

Niente dunque alcool butilico, nè acido butirrico. In vista di questi risultati, i quali venivano a togliere ogni valore alle sue ricerche, Ordonneau pregò i sigg. Claudon e Morin perchè volessero analizzare il prodotto da lui ricavato dalla sua acquavite e a tal' uopo ne mise a loro disposizione 250 gr. Claudon e Morin (1), frazionatolo, vi riscontrarono effettivamente quantità notevoli di alcool butilico normale, di cui poterono anche preparare l' joduro corrispondente. Per spiegare la diversità dei risultati essi ammisero che il vino che aveva servito a preparare l' acquavite di Ordonneau doveva aver subìto con tutta probabilità una fermentazione secondaria, in seguito a cui si era formato l' alcool butilico. A conferma di questa ipotesi Morin poco dopo aggiungeva che egli operando su di un' acquavite preparata da un vino perfettamente sano, vi aveva constatato l' assenza completa di alcool butilico normale.

Per ciò che riguarda l' origine degli alcool superiori pare che la loro formazione sia dovuta più che all' attività del lievito all' azione degli infinitamente piccoli.

Lindet (2) ha infatti constatato che la formazione

(1) Claudon e Morin, C. R. CIV, 1887, p. 1187.
(2) Lindet, C. R. 1887, CVII, p. 182; 1891, CXII, p. 663.

del fuselöl si accentua specialmente alla fine della fermentazione alcoolica; di accordo con Durin egli considera tale produzione come l'opera di microrganismi la cui influenza si fa sentire specialmente appena il lievito s'indebolisce. Egli ha ancora osservato (1) che nei mosti acidi vi è una produzione di alcoli superiori più debole che nei mosti poveri di acidità, poichè questa favorisce l'attività del lievito a discapito dell'azione degli altri microrganismi. È stato altresì notato che si ottiene meno fuselöl nei casi in cui si fa avvenire la fermentazione con un'abbondante quantità di lievito, che prende facilmente il sopravvento sugli altri microrganismi.

La materia prima per la formazione degli alcoli superiori sono secondo alcuni gl' idrati di carbonio (Raymann e Kruis), secondo altri le materie grasse (Borntraeger (2) e Bau (3)), secondo altri ancora le sostanze azotate (Ehrlich (4), Maercker (5), Pringsheim (6)).

4) *Eteri.* Gli eteri si originano per la maggior parte dall'azione scambievole degli acidi con gli alcoli nei liquidi già fermentati e il fattore più importante nella loro formazione è il tempo. Tuttavia anche a questi processi non sembra del tutto estranea l'azione del lievito e di diastasi sintetizzanti.

---

(1) Lindet, C. R. 1893, CXVII, p. 122.

(2) Borntraeger, *Deutsche chem. Ges.*, 1892; *Zeit. für angew. Chemie,* 1894.

(3) Bau, *Zeit. für Spiriturindustrie*, 1904.

(4) Ehrlich, *Ber der d. chem. Ges*, XXXVII, 1904, p. 3535; XXXVIII, 1905, p. 953, XXXIX, 1906, p. 4072, XL, 1907, p. 1027.

(5) Maercker, *Handb. für Spiritusindustrie*, 1903.

(6) Pringsheim, *Ber. d. chem. Ges*, XXXVIII, 1995, p. 488 e XL, 1906, p. 3713, 4048.

Riassumendo, accanto all' alcool etilico si formano nelle fermentazioni alcooliche un gran numero di prodotti secondari, che passano nel caso dei mosti di uva a far parte dei componenti del vino; negli alcoli industriali essi si concentrano in seguito alla rettificazione nei prodotti di testa e di coda.

Un' ultima parola dobbiamo ancora aggiungere sull' acido lattico che oggi figura tra i componenti normali del vino.

Dopo che Scheele 1790, lo trovò nel latte inacidito e Berzelius (1808) lo riscontrò nel liquido muscolare, fu per il primo Balard (1) e poi Pasteur nel 1860 che lo riscontrarono nel vino comune. Mach e Portele (2) lo trovarono in un vino del Tirolo e Gauthier (3) ne riconobbe la presenza nei vini girati del mezzogiorno della Francia; Bordas (4) lo riscontrò in un vino dell' Algeria inacidito rapidamente, Fonseca (5) infine lo trovò nei vini delle Puglie affetti dalla malattia dell' agrodolce.

Secondo Müller-Thurgau (6) l' acido lattico si forma nel vino di uva ed anche di frutta per azione di uno speciale fermento che agisce non solo sullo zucchero, ma anche sul tannino e sugli altri componenti del vino.

(1) Balard, C. R. LIII, 1856, p. 1226.

(2) Mach e Portele, *Oenologischer Jahresber*, 1882.

(3) Gautier, C. R. 1878, LXXXVI, p. 1338.

(4) Bordas, C. R. 1888, CVI, p. 85.

(5) Fonseca, *Staz. sper. agr. it.*, 1901, XXI, p. 391.

(6) Müller - Thurgau, *Jahresber, d. schweiz, Versuchsstat*, Vädensweil, 1895-96 e 1896-97.

V.

Composizione chimica dell'uva — Chimica delle membrane cellulari.

I frutti della vite sono, come è noto, delle bacche riunite in grappoli, i quali presentano le forme più varie: cilindrica, cilindro-conica, alata, ramosa.

Ciascuna bacca o acino si compone di tre parti:

1.° - *L' epicarpio* o *fiocine*, che risulta formato dagli strati più esterni del tessuto cellulare dell' acino, e consta di piccole cellule epidermiche appiattite; è talvolta diafano, sempre poi elastico quando l' acino si avvicina a maturità, mentre prima è duro e rigido, ed è protetto da uno strato ceroso più o meno abbondante, la *pruina*.

La fiocine ha particolare importanza in enologia, poichè è in questa parte del frutto che si trovano la *materia colorante,* che è associata al tannino e comparisce solo quando l' acino è quasi maturo, nonchè le *sostanze aromatiche*, che dànno carattere spiccato a certe uve in cui l' aroma è pronunciatissimo, come nelle uve a sapore moscato: aleatico, malvasia, zibibbo, moscatello, moscatellone e molte uve americane. Queste sostanze aromatiche vanno, come abbiamo detto, distinte dagli eteri, da cui deriva la fragranza dei vini vecchi.

Sono ben rare le uve le quali, come la *Tintoria*, contengono la materia colorante anche negli strati interni dell' acino.

2.° - *Il mesocarpio* o *sarcocarpio*, il quale quasi sempre è di colore bianco-giallastro e risulta formato dall' agglomerazione di numerosissime cellule anche esse piccole, nelle quali si raccolgono i materiali pla-

stici elaborati dalla pianta. Astrazion fatta dall' *acqua*, questo strato risulta particolarmente ricco in *zuccheri*, commiste ai quali si trovano quantità variabili di *sostanze albuminoidi*, *acidi organici* ed *elementi minerali* (1).

3.° - *L' endocarpio* che è alquanto dissimile istologicamente dal mesocarpio e ha chimicamente altresì una composizione alquanto diversa. Esso infatti presenta la caratteristica di essere quasi privo di zucchero; è ricco invece di sostanze albuminoidi, acidi liberi e cremor tartaro. In causa del contenuto in sostanze albuminoidi esso è molto denso, quasi vischioso. Dentro l' endocarpio stanno immersi i vinacciuoli.

Il contenuto cellulare dell' acino di uva risulta per tal modo chimicamente composto di acqua, zuccheri, sostanze albuminoidi, acidi organici, materie coloranti e tanniche, sostanze aromatiche e materie minerali.

A questi vanno aggiunti però i *componenti delle pareti cellulari*. Sotto questo punto di vista mancano veramente per l' uva ricerche dirette; pur tuttavia potendosi la chimica delle membrane cellulari ritenere, *mutatis mutandis*, pressochè eguale per tutti i vegetali, noi possiamo trasportare sulla uva le osservazioni che hanno valso ad illustrare varii altri frutti, semi, foglie ecc. Esporremo in breve i concetti che oggi predominano sulla composizione delle pareti cellulari.

Le membrane cellulari e i suoi componenti sotto l' aspetto chimico e fisiologico.

Le membrane cellulari si formano, come viene ge-

---

(1) G. Licopoli, *Sul frutto dell' uva e sulle principali sostanze in esso contenute*, Atti della R. Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli, vol. VII, 1875.

neralmente ammesso, dal protoplasma, rispettivamente dagli idrati di carbonio contenuti nel protoplasma. Sul modo con cui esse si formano i pareri sono ancora discordi (1). Secondo alcuni le particelle cellulosiche verrebbero separate dal plasma; secondo altri lo strato pellicolare del plasma verrebbe a trasformarsi in cellulosa; altri infine credono che la formazione della cellulosa si basi più su processi di eliminazione dal protoplasma, che di trasformazione. Dalla disamina dei fatti che ora esporremo a noi sembra più logico ammettere che la parete cellulare debba avere origine da successive eliminazioni (dal protoplasma) di diversi carboidrati, i quali man mano che si depositano nella parte periferica dello strato membranoso del protoplasma si consolidano e si specificano, costituendo l' insieme solido e continuo della cosiddetta *parete cellulare*.

Per ciò che riguarda la composizione chimica, le membrane cellulari constano, secondo le vedute odierne, di tre gruppi di composti: *cellulosa vera*, che sarebbe il componente più fisso, *emicellulosa* e *sostanze incrostanti*.

A) *Cellulosa vera*. Si comprende sotto il nome di cellulosa vera quella parte della membrana cellulare, che non viene disciolta nè dagli acidi diluiti nè dagli alcali, che resiste all' azione degli ossidanti deboli e che possiede inoltre la proprietà di colorarsi a freddo in bleu con jodio ed acido solforico (2), con jodio e cloruro di zinco (3) ecc., come pure di sciogliersi nel

---

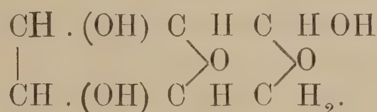
(1) V. CZAPEK, *Biochemie der Pflanzen*, 1905, I, p. 506; KONIG, FURSTENBERG e MURFIELD, *Landw. Ver. Stat.*, LXV, (1907), p. 55.

(2) SCHLEIDEN, *Pogg. Annal.*, XLIII, p. 391.

(3) Reattivo di Schulze; vedi RADLKOFER, *Liebig 's Ann.*, XCIV, 1855, p. 332. Su analoghe colorazioni date dall' emicellulosa vedi SCHULZE e CASTORO, *Zeit. f. phys. Chem.*, XXXVII, pag. 40.

reattivo di Schweizer (1) (soluzione ammoniacale di idrato di rame).

Chimicamente può essere considerata come una polianidride del glucosio, della formula generale n $(C_6H_{10}O_5)$ col 44,44 % di carbonio; l' idrolisi infatti con acido solforico concentrato (si fa agire per 24 ore a freddo l' acido addizionato di una parte di acqua per 5 di H_2SO_4, si diluisce con acqua e si fa bollire per alcune ore) ha fornito fino ad oggi glucosio solo, accompagnato tutt' al più da piccole quantità di xilosio o di mannosio (cellulosa dei semi di caffè, dei panelli di sesamo e di cocco (2)), per cui Green (3) ha espresso il parere che la cellulosa può considerarsi anche come un' anidride interna del glucosio della formula:



B) *Emicellulosa.* Miste alla vera cellulosa si trovano nella membrana cellulare altre anidridi di carboidrati, le quali, a differenza della vera cellulosa (che si scioglie solamente sotto l' azione dell' acido solforico concentrato), vengono con grande facilità idrolizzate per azione degli acidi e degli alcali diluiti. Già fin dal 1886 il Wieler (4) si era accorto che la soda

(1) Schweizer, *Journ. prak. Chem.*, LXXXVI, 1857, p. 109 e 334.

(2) Schulze, *Zeit. f. physiol Chem.*, XVI, p. 387.

(3) A. Green, *Zeit für Farben, und Texilindustrie,* 1904, III, p. 97 e 309. Sui concetti espressi da Gross, Bevan e Beadle nelle ricerche sulla cellulosa della juta intorno alla possibile costituzione di un polichetoso. Vedi *Ber. d. Chem. Ges.,* 1893, XXVI, p. 2520 e 1896 XXIX, p. 1454.

(4) Wieler, *Land. Versuchs Stat.*, 1886, p. 307.

caustica diluita all' 1 %₀, agendo sulla membrana cellulare, scioglieva una sostanza, che egli chiamò acido metarabico; impiegando della soda più concentrata, ne passava in soluzione ancora un' altra, a cui diede il nome di gomma del legno. Egli però ritenne che tali sostanze non differissero dalla vera cellulosa che per la loro poca resistenza verso l' alcali ed ammise che coesistessero nelle varie membrane. Anche Hoffmeister(1) notò che la cellulosa era capace di cedere alla soda diluita una certa quantità di sostanze, per cui pensò che esistessero forme *solubili* e forme *insolubili* di cellulosa.

La vera natura di queste diverse forme di cellulosa venne chiarita da Schulze (2) con una serie di ricerche iniziate verso il 1890. Questi partendo dall' osservazione, fatta già da Koch (3), che la gomma del legno per ebollizione con acido solforico diluito fornisce xilosio, e dall' altra fatta da Reiss (4) e da lui stesso (5), che nelle membrane cellulari accanto alla vera cellulosa si trovano idrati di carbonio di natura alquanto diversa, pensò che fra le cosiddette forme solubili e forme insolubili di cellulosa dovesse esservi una differenza sostanziale. A tal' uopo egli studiò le membrane cellulari dei semi di lupino, delle piante di lucerna, di avena, soja, fava, caffè, ecc., e più tardi ancora (6) del frumento, della segala, ecc., e dimostrò come nelle membrane cellulari di tutti questi vegetali, misti alla vera cellulosa,

(1) Hoffmeister, *Landw. Jahrb.*, XVII, 1888, p. 239.

(2) Schulze, *Zeit. f. physiol. Chem.*, XIV, 1890, p, 227.

(3) Koch, *Ber d. D. chem. Ges.*, XX, 1887, p. 145.

(4) Reiss, *Ber d. D. chem. Ges.*, XXII, 1889, p. 609.

(5) Schulze e Steiger, Sul paragallatide. *Ber. d. D. chem. Ges.* XX, 1887, p. 290, XXII, 1889, p. 1192.

(6) Schulze, *Zeit. f. phys. Chemie*, XVI, 1892, p. 387.

si trovano altri idrati di carbonio di natura completamente diversa, non solo pel fatto che a differenza della vera cellulosa si scindono facilmente sotto l' azione degli acidi e degli alcali, ma ancora, e vieppiù, perchè nell' idrolisi forniscono zuccheri, in generale, diversi dal glucosio, e precisamente mannosio, galattosio, levulosio (1), arabinosio, xilosio (2) ecc. In base a tali risultati Schulze propose di chiamare la parte che passava facilmente in soluzione per azione degli acidi diluiti, col nome di *emicellulosa*, riservando quello di *cellulosa* alla parte resistente.

Le diverse modificazioni della prima potevano specificarsi con le indicazioni galattoarabano, galattomannano ecc., le diverse modificazioni della seconda con i prefissi para, meta, ecc. ovvero α, β, γ, ecc. Fra questi due gruppi non vi era una distinzione netta (3), essendo la diversità di comportamento di fronte agli acidi diluiti solo graduale. Una ulteriore differenziazione fra la cellulosa e la emicellulosa segnavano infine i *fermenti solubili* (4).

Il mannano e il galattano sono stati riscontrati anche in alcune alghe (*Fucus*) ed in alcuni funghi.

K. Müller (5), studiando la membrana cellulare di diverse crittogame, trovò fra i componenti dell' emicellulosa il galattano, il destrano, lo xilano, l' arabano ed un metilpentosano. Secondo le ricerche di König e Bettels (6) l' emicellulosa di diverse alghe marine conste-

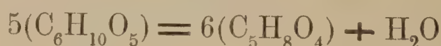
---

(1) Schulze e Castoro, *Zeit. f. phys. Chemie*, XXXIX, 1903, p. 318.
(2) Schulze, *Journ. f. Land.*, 1905, LII, p. 1.
(3) Schulze, *Zeit. f. phys. Chemie*, XIX, 1894, p. 38.
(4) Schulze e Castoro, *Zeit. f. phys. Chemie*, XXXVII, 1902, p. 40.
(5) K. Müller, *Zeit. f. phys. Chemie*, 1905, XLV, p. 264-298.
(6) König e Bettels, *Zeit. f. Nahr. u. Gedusm.* 1905, X, p. 464.

rebbe di derivati anidridici del galattosio, glucosio, levulosio, pentosi e metilpentosi (fucosio, ramnosio). Accanto dunque ai pentosani si trovano anche metilpentosani, i quali nella distillazione con acido cloridrico forniscono, come è noto, metilfurfurolo.

È ancora incerto se le diverse anidridi siano presenti come anidridi di idrati di carbonio miste, cioè galattoarabano, galattomannano, ecc., ovvero semplicemente come miscugli: per es. di galattano e arabano, di galattano e mannano, ecc.

Per ciò che riguarda l'origine dei pentosani Tollens (1) opina che essi si formino con tutta probabilità dagli esosani secondo l'equazione



$$5(C_6H_{10}O_5) = 6(C_5H_8O_4) + H_2O$$

Stoklasa (2), nelle sue ricerche sulle barbabietole da zucchero, li crede formati dal saccarosio, Chalmot (3) invece pensa che il gruppo - CH_2OH degli esosi viene prima ossidato a - COH e poi, per ulteriore ossidazione, staccato sotto forma di CO_2. Sebbene, come si vede, le vedute sull'origine dei pentosani siano disparate, tuttavia dalla circostanza che essi si trovano sempre presenti nelle membrane cellulari e spesso in ragguardevoli quantità, si deduce che essi devono stare in rapporti molto stretti cogli esosani delle membrane cellulari.

C) *Sostanze incrostanti.* La chimica non ha ancora seguito in modo completo i processi di formazione della parete cellulare. Pur tuttavia stando alle osservazioni fin oggi fatte e dai botanici e dai chimici, a noi

(1) Tollens B., *Journ. f. Landw.*, 1896, XLIV, p. 171.
(2) Stoklasa, *Just's Jahresber.*, 1899, II, p. 181.
(3) Chalmot, *Ber. d. D. chem. Ges.* 1894, XXVII, p. 2722.

sembra che la formazione della parete cellulare si chiarisce senza sforzo, quando si ammette che tale formazione avvenga in tre tempi distinti. Nel primo tempo, corrispondente al periodo di *accrescimento*, la formazione deve con tutta probabilità limitarsi alla condensazione del glucosio, cioè alla formazione della vera cellulosa. In tale stato la parete cellulare si presenta sotto forma di velo assai sottile. Segue a questo periodo lo stato adulto, in cui avviene l' *ispessimento* delle membrane. Senza dubbio in questo periodo si addossano sulla vera cellulosa i vari zuccheri eliminati dal protoplasma, i quali perdendo acqua danno luogo alla formazione di quel complesso vario di composti a base di galattani, mannani, arabani, ecc. affini alla vera cellulosa e che noi oggi comprendiamo sotto il nome di emicellulosa.

Cessato l' ispessimento della parete, sopravviene l' *invecchiamento*, caratterizzato da processi di degenerazione. Appare appropriata a questo periodo la formazione di quel gruppo di sostanze di natura chimica alquanto complessa, a cui si è dato il nome di *sostanze incrostanti* o *incrostazioni*. Figurano in questo gruppo (parlando solo di membrane non lignificate) principalmente le *sostanze pectiche*, le *gomme*, le *mucillagini* ecc. Daremo un breve sguardo, per quel che oggi si conosce, alla natura di questi composti.

Sostanze pectiche. Le sostanze pectiche si differiscono dall' emicellulosa principalmente per la loro natura gelatinosa. Dalle loro analisi più attendibili e recenti, quali quelle di Tromp de Haas e Tollens (1),

(1) Tromp de Haas e Tollens, *Liebigs Ann.*, CCLXXXVI, 1895, p. 27.

risulta chiaramente che se esse nell' idrogeno e nell' ossigeno non hanno esattamente il rapporto 2 : 1 degli idrati di carbonio, le divergenze tuttavia sono molto piccole. Fondandosi su tali dati e ancora sul fatto che le sostanze pectiche hanno di solito carattere acido, Tollens opina che in esse devono trovarsi uno o più carbossili, forse anche il radicale dell' acido gluconico (1). Certo è che i composti che essi forniscono per idratazione presentano, almeno in parte, una grande analogia con quelli che si ottengono dalla emicellulosa. Fin dalle prime ricerche di Scheibler sono stati infatti riconosciuti fra i prodotti di idratazione delle pectine i pentosi (particolarmente l' arabinosio) e il galattosio; e la loro presenza è stata ben presto confermata da Herzfeld (2). Bauer (3) dalle pectine delle mele potè isolare galattosio, da quelle delle susine arabinosio. Anche la pectina delle cotogne fornisce secondo Javillier (4) arabinosio e galattosio, mentre quella delle cortecce delle melarance dà, secondo Bauer (5) galattosio e xilosio. La pectina dell' uva spina fornisce secondo Bourquelot ed Herissey (6) arabinosio e così pure la pectina dei rizomi di genziana, delle foglie di rose e della coccola della rosa

(1) Fondamento molto poco sicuro hanno i concetti espressi da Schröder, (*Beihefte Bot. Centralblatt*, X, 1901, p. 122), secondo i quali le sostanze pectiche avrebbero il carattere di nucleoproteidi.

(2) Herzfeld, *Chem. Centralblatt* 1891, II, p. 618.

(3) Bauer, *Land., Versuchs-Stat,* XLI, 1892, p. 447 e XXXVIII, 1891, p. 319.

(4) Javillier, *Journal de Pharm. et de Chimie,* (6) IX, 1899, p. 163 e 513.

(5) Bauer, *Chem., Centralblatt* 1901, II, p. 196.

(6) Bourquelot ed Herissey, *Journal de Pharmacie et de Chimie,* (6), VII, 1898, p. 473, IX, 1899, p. 281. — C. R. CXXVIII, 1899, p. 1241.

canina. Anche Tromp de Haas e Tollens hanno riconosciuto arabinosio fra i prodotti dell' idrolisi di molte pectine.

Al galatto-arabano dunque e all' arabano va attribuita una notevole parte nella formazione delle sostanze pectiche.

Sostanze gommose. I prodotti vegetali e le secrezioni che portano il nome di gomme e che gemono da ferite, oppure si presentano come sintomi di stati patologici, devono salvo casi particolari la loro origine alle membrane cellulari. È noto che la gomma adragante possiede struttura manifestamente cellulare, il che dimostra che essa corrisponde a membrane cellulari rigonfiate (1).

Chimicamente considerate, le gomme presentano una grande analogia con le sostanze pectiche, al pari delle quali hanno carattere acido (Neubauer (2)) e forniscono nell' idrolisi da un lato zuccheri e dall' altro acidi di idrati di carbonio. Fra i prodotti di idratazione delle gomme con acidi minerali diluiti sono stati riscontrati frequentemente l' arabinosio ed il galattosio; le gomme infatti per ossidazione con acido nitrico dànno comunemente acido mucico (Laugier (3)). Stone (4) trovò quei due zuccheri nella gomma del pesco; Bauer (5)

(1) V. Mohl, *Bot. Zeit.*, 1875, p. 32 e anche Wiesner, *Techn. verwendbare Gumniarten und Harze.* 1869, p. 15 e 50; Karsten, *Bot. Zeit*, 1857, p. 313; Trecul, C. R. 1860, p. 621; Wiegand, *Jahrb. wiss. Bot.*, p. 25 e *Ber. Bot. Ges.*, II, 1884, p. 321; Prillieux, C. R. LXXVIII, 1874, p. 135 e 1190; Moeller, *Sitzungsber, Wien. Akad.* LXXXII, 1895; Savastano, C. R. XCIX, 1884, p. 987.

(2) Neubaurer, *Liebig's Annalen* CII, 1857, p. 105.

(3) Laugier, *Ann. de Chimie*, LXXII, 1809, p. 81.

(4) Stone, *Ber. d. D. chem. Ges.*, XXIII, 1890, p. p. 2574; *Ann. d. Chem.*, XVII, 1895, p. 196.

(5) Bauer, *Landw. Vers. Stat.*, XXXV, 1888, p. 33 e 215.

in quella del susino; Lippmann (1) in quella delle barbabietole; Martina (2) nelle diverse gomme delle acacie; Limeland (3) nella gomma della Mangifera indica. La gomma Chagual secondo Winterstein (4) fornisce invece xilosio ed i-galattosio.

Kent e Tollens, Maumené (5), Kiliani (6) dimostrarono come diverse gomme forniscono straordinarie quantità di acido mucico; quelle gomme poi che ne danno poco o nulla, forniscono secondo Claesson (7) in ricca quantità arabinosio.

Secondo le osservazioni di Bauer (8) e di Kiliani (9) dalla gomma di ciliege si potrebbe ricavare con vantaggio arabinosio. Fra i prodotti di idrolisi della gomma adragante Windsoe e Tollens (10) hanno identificato oltre l' arabinosio, lo xilosio ed il fucosio. Sugli acidi che le gomme forniscono nella idratazione ha fatto interessanti ricerche Sullivan (11), però le notizie sono ancora incomplete.

(1) LIPPMANN, *Ber d. D. chem. Ges.*. XIV, 1881, p. 1509; XXIII, 1890, p. 3564.

(2) MARTINA, *Just 's Jahresber.*, 1894, II, p. 415.

(3) LIMELAND, *Journ. de pharm. et de chimie*, (6), XIX, 1904, p. 584.

(4) WINTERSTEIN, *Ber. d. D. chem. Ges.*, XXXI, 2, p. 1571, (1898).

(5) MAUMENÉ, *Bull. Soc. Chim.*, (3) IX p. 138.

(6) KILIANI, *Ber d. D. chem. Ges.*, XV, 1882, p. 35.

(7) CLAESSON, *Ber. d. D. chem. Ges.*, 1881, p. 1270.

(8) BAUER, *Journ. prakt. Chemie* XXX, p. 379 e XXXIV, p. 46.

(9) KILIANI, *Ber. d. D. chem. Ges.*, XIX, 1886, p. 3030.

(10) WIDSOE e TOLLENS, *Ber d. D chem. Ges.*, XXXIII, I, p. 132, (1900).

(11) O. SULLIVAN, *Journal chem. Soc.*, 1884, I, p. 41; *Ber. d. D. chem. Ges*, XVII, 1884, p. 170; *Chem. Centralblatt*, 1890, I, p. 584 e 1892, I, p. 137; *Chem. Neuws*, LXIV, 1892, p. 370, *Proc. chem. Soc.*, XVII, 1901, p. 156; *Chem., Centralblatt* 1901. II, p. 197.

Sotto l'azione dell'acqua le gomme alcune volte si sciolgono, altre volte semplicemente si gonfiano; le soluzioni deviano ora a destra ora a sinistra il piano della luce polarizzata; nell'alcool a 52 % sono insolubili.

Le gomme che per azione dell'acqua si gonfiano sono disciolte dalla liscivia di soda. L'idrato di rame ammoniacale ne scioglie quantità insignificanti, l'acetato basico di piombo (non il neutro) le precipita.

Mucillagini. Prescindendo dal fatto che le gomme nella loro genesi nei parenchimi assumono e conservano temporaneamente proprietà mucillaginose, specialmente durante il periodo di attività vegetativa della pianta, le vere mucillagini presentano importanti analogie con le pectine e con le gomme. Esse formano con l'acqua delle soluzioni e non si colorano in generale con cloruro di zinco e jodio. Nell'idrolisi forniscono per la maggior parte, fra l'altro, arabinosio e galattosio.

Già fin dal 1811 Vauquelin (1) e più tardi Cullinan (2) notarono la formazione di acido mucico nella ossidazione della mucillagine dei semi di lino con acido nitrico. Hilger (3) in seguito mostrò come accanto al galattosio vi è del destrosio, dell'arabinosio e dello xilosio. Gans e Tollens (4) dalla mucillagine delle cotogne isolarono l'arabinosio. Secondo le ricerche di Yoshimura (5) e di Harlay (6) anche la mucillagine

(1) Vanquelin, *Ann. de Chimie.* LXXX, 1811, p. 314.
(2) Cullinan, *Just's Jahresber*, 1884, I, p. 71.
(3) Hilger, *Ber d. d. chem. Ges.*, XXXVI, 1903, p. 3198.
(4) Gans e Tollens, *Liebig's Annalen.*, CCXLIX, 1989, p. 245.
(5) Yoshimura, *Agr. Coll.*, Tokyo II, 1895, p. 207.
(6) Harlay. *Journ. de pharm. et de chimie*, XVI, 1902, p. 193.

della *Opuntia* fornisce arabinosio. Degna di nota è finalmente l'ipotesi fatta da Kirchner e Tollens (1) che la mucillagine delle cotogne sia una combinazione di cellulosa con della gomma.

I componenti della parete cellulare sono adunque:

1. — la vera cellulosa (costituita essenzialmente da anidridi fortemente condensate del glucosio)
2. — la emicellulosa (composta da miscugli variabili di anidridi del galattosio, mannosio, levulosio, arabinosio, xilosio, metilpentosi ecc.)
3. — le sostanze incrostanti (fra cui figurano le sostanze pectiche, le gomme, le mucillagini ecc.).

E ritornando dopo questa digressione all'uva, è chiaro che nell'acino maturo, oltre ad acqua, zuccheri, sostanze albuminoidi, acidi organici, sostanze aromatiche, coloranti e materie minerali, la cui esistenza è stata direttamente constatata, devesi, inevitabilmente per leggi biologiche, riscontrare ancora un altro gruppo di composti organici, per la maggior parte ternari, fra cui inoltre devono avere una parte notevole i derivati anidridici degli zuccheri più diffusi in natura e le loro combinazioni con gli acidi di idrati di carbonio.

E poiché per effetto della pigiatura, e in parte anche della fermentazione, le pareti cellulari cedono al mosto una certa quantità dei composti in esse contenuti, è evidente che nella chimica del vino va considerata ancora la chimica delle membrane cellulari.

(1) Kirchener e Tollens, *Liebig's Annalen,* CLXXV, 1874, p. 205.

PARTE SPERIMENTALE

VI.

Separazione e riconoscimento degli eteri. Alcoli superiori

Le presenti ricerche sono state eseguite su un vino molto vecchio di Sicilia (Castelvetrano), d'indubbia genuità (1) e conservato da oltre 20 anni in vaso di legno di rovere. Si presentava particolarmente adatto allo scopo per la sua ricchezza in eteri e per le altre proprietà di cui avremo occasione di far cenno più avanti. La sua analisi ordinaria ha dato i seguenti risultati:

Alcool in volume	°/₀	17.30
Estratto secco	₀/₀₀	40,22
Acidità totale	»	6.90
Acidità volatile	»	2.67
Cremortartaro	»	1.20
Acido tartarico libero	»	—
Zuccheri riduttori (calc. come levulosio)	»	4.72
Glicerina	»	11.50
Tannino e materiali coloranti	»	0.42
Ceneri	»	5.90

La percentuale piuttosto elevata di alcool, estratto secco, glicerina e ceneri dimostrano come esso durante il lungo riposo, doveva aver subìto a traverso il legno delle perdite particolarmente sensibili per l'acqua.

(1) Astrazion fatta dalla gessatura, praticata anche oggi frequentemente in quelle contrade.

In un tal prodotto noi abbiamo studiato prima la parte eterea, che abbiamo separato per mezzo dell' etere etilico, poi in una porzione a parte le aldeidi e infine sul vino esaurito con etere le sostanze estrattive di natura zuccherina e gommosa.

Separazione e riconoscimento degli eteri.

Per lo studio di questi composti furono impiegati 32 litri di vino, che vennero estratti 5-6 volte con sufficiente quantità di etere etilico puro. I vari liquidi alcoolico-eterei riuniti sono stati distillati a bassa temperatura per scacciare l' etere ; i composti rimasti nel residuo alcoolico sono stati separati, frazionandoli per mezzo delle seguenti operazioni.

A) *Neutralizzazione con potassa caustica.*

Il liquido, nella neutralizzazione esatta con KOH, s' intorbida, il colore passa dal giallo-oro al giallo-bruno e separa, dopo sufficiente riposo, in fondo al recipiente, una massa liquida bruna pesante.

Separata dal liquido alcoolico per mezzo di un imbuto a rubinetto e lasciata sopra acido solforico nel vuoto, essa perde l' acqua, che fa da solvente, e rimane una sostanza bruna amorfa, che alle reazioni specifiche e alla determinazione del metallo si lasciò facilmente riconoscere come un sale potassico di composti di natura flobafenica. Infatti essa brucia facilmente, lasciando una cenere composta di carbonato di potassio, precipita in bianco-giallastro con acetato di piombo e in verde-bleu con percloruro di ferro, è rossa in soluzione acida e verde in soluzione alcalina. La determinazione

del potassio, fatta sotto forma di cloruro nel residuo della calcinazione del composto (ripetutamente sciolto in acqua e riprecipitato con alcool, e infine seccato alla stufa a 100° C.) ha dati i seguenti risultati:
gr. 0,3528 di sostanza diedero gr. 0,1988 di cloruro di potassio da cui si calcola

$$K\ \%\ 29{,}53.$$

Una tale percentuale corrisponde, con sufficiente approssimazione, ad uno dei composti potassici riscontrati già dal Sostegni (1) nella materia colorante estratta dall' enocianina del commercio, e precisamente a quello con 4 atomi di potassio, a cui Sostegni attribuì la formula



$$C_{19}H_{12}O_{9}K_{4}$$

e per il quale si calcola un contenuto in potassio del 28,88 %.

Per neutralizzazione adunque del residuo alcoolico con potasssa caustica, si separa sotto forma di composto potassico una parte della materia colorante del vino passata nei solventi (etere, alcool, acqua).

B) *Distillazione diretta a pressione ridotta.*

Il liquido alcoolico neutro, da cui si era separata la materia colorante, venne sottoposto alla distillazione diretta a pressione ridotta (200 mm.), raccogliendo il liquido che passò fino a 60°. A questa temperatura non hanno luogo sensibilmente reazioni all' interno del liquido e perciò alterazioni del prodotto le quali invece avvengono inevitabilmente, se si espone il miscuglio ad una

(1) L. Sostegni, *Stazioni sper. agr. it.*, XXVII, 1894; *Gazzetta chimica italiana*, XXVII, 1897, p. 475, e XXXII, 1902, p. 17.

temperatura prossima ai 100°. Il liquido che distilla è lievemente acido, possiede odore grato e fresco e contiene assieme a molto alcool gli eteri più facilmente volatili.

Per effettuarne il riconoscimento noi abbiamo saponificato il distillato con la potassa, quindi acidificato il liquido con acido solforico, abbiamo separato gli acidi liberatisi mediante distillazione in corrente di vapore. Dagli acidi abbiamo preparato i corrispondenti sali baritici, allo scopo di trar profitto della proprietà che essi hanno, di presentare spiccate differenze di solubilità in dati solventi, come ad es., nell' alcool; così l' acetato di bario secondo Luck (1) si scioglie solo in 3524 parti di alcool, mentre il proprionato ne richiede 382 e il butirrato 85.

Il miscuglio dei sali baritici da noi ottenuti al comportamento verso l' alcool nelle condizioni prescritte da Luck, si dimostrò costituito pressochè in totalità del sale meno solubile. Infatti i composti baritici, i quali dopo disseccamento a 80° pesavano 14 gr. circa, mantenuti con 200 gr. di alcool per mezz' ora a ricadere cedettero al solvente raffreddato a 30° solo gr. 0,1092 di sostanza e appena gr. 0,0571 in una seconda estrazione. La parte indisciolta, come era del resto facile prevedere, si dimostrò all' analisi costituita da acetato di bario. Il sale infatti cristallizzò dall' acqua in cristalli prismatici, che si raggruppavano a stella e fornì nella trasformazione in solfato i seguenti risultati:

Peso della sostanza impiegata seccata a 100° .	gr.	0,2560
Peso del solfato di bario trovato	»	0,2330
Peso del solfato di bario calcolato	»	0,2337

(1) E. Luck, *Zeit. f. anal. Chem.*, X, 1871. p. 184.

Per quel che riguarda la piccola quantità del sali baritici passata in soluzione nell' alcool, poichè la quantità di acetato di bario che si scioglie in 200 gr. di alcool a 30° è secondo Luck gr. 0,0568, i sali estranei all' acetato, nel miscuglio da noi ottenuto, si ridurrebbero a gr. 0,0524. Dato il fatto che essi svolgono nel riscaldamento odore di acido butirrico si può ritenere che costino per lo meno in buona parte di isobutirrato di bario (1); purtuttavia poichè fra gli acidi volatili del vino è stata affermata la presenza dell' acido propionico, non va escluso che possa trattarsi di un miscuglio dei due sali.

La distillazione a 60° a pressione ridotta ha fornito adunque acetato di etile, accompagnato solo da piccolissime quantità di omologhi superiori (isobutirrato di etile e forse anche propionato di etile).

C) *Estrazione con un miscuglio a parti uguali di etere etilico ed etere di petrolio.*

L' olio rimasto indietro dopo la distillazione diretta e privo di alcool, venne completamente esaurito con un miscuglio a parti uguali di etere etilico ed etere leggiero di petrolio; i liquidi eterei vennero distillati per scacciare i solventi e l' olio rimasto frazionato mediante distillazione nel vuoto.

Frazione passata fra 60°-70°. — Questa frazione contiene insieme ad etere di petrolio una piccola quan-

(1) La presenza di butirrato è meno verosimile, poichè l' etere etilbutirrico bolle a 144°: l' isobutirrato di etile invece bolle a 113°.

tità di un etere composto facilmente volatile. Saponificata con una soluzione acquosa di potassa, distillata onde scacciare l'alcool, poi acidificata con acido solforico e distillata in corrente di vapore, fornì nella neutralizzazione, con barite caustica, delle acque acide e successiva evaporazione, il sale baritico corrispondente che dalla solubilità in alcool e dall'odore netto di acido butirrico che sviluppava nel riscaldamento, si lasciò subito riconoscere come isobutirrato di bario, proveniente dalle ultime porzioni di isobutirrato di etile non passato nella distillazione a 60°.

L'acido messo in libertà dal sale di bario è solubile in *molta acqua* e trasformato in sale argentico lascia nella calcinazione il 55,71 % di metallo, contro il 55, 38 che richiede la teoria per l'isobutirrato di argento.

Il liquido acido, da cui per distillazione in corrente di vapore si era separato l'acido isobutirrico, estratto con etere, non cedette alcuna sostanza a questo solvente.

Frazione passata fra 70°-180°. — Questa frazione nel trattamento con potassa caustica lasciò separare una sostanza oleosa che galleggiava sul liquido alcalino. Separata per mezzo di un imbuto a rubinetto, si dimostrò ai caratteri organolettici e chimici come *alcool amilico.* Essa infatti si presentava come un liquido di odore irritante e lasciava sulla carta una macchia oleosa. Si discioglieva a temperatura ordinaria in circa 33 parti di acqua e la soluzione s'intorbidava a 50°, diventando lattiginosa (1). Riscaldata con una soluzione di acido cromico al 5 % (in un litro gr. 78 di K_2CrO_4 e gr. 105

(1) Balbiano, *Ber. d. D. chem. Ges.*, IX, p. 1487.

di H_2SO_4), fornì dell' acido valerianico riconoscibile all' odore caratteristico.

Il liquido alcalino, da cui erasi separato l' alcool amilico, venne adoperato per la ricerca degli acidi formatisi nella saponificazione degli eteri. A tale uopo esso venne acidificato e poi, come prima, distillato in corrente di vapore, onde effettuare una prima separazione degli acidi volatili dai fissi.

Siccome nei primi 20-30 c. c. di distillato passano le ultime porzioni di alcool amilico rimaste disciolte nel liquido alcalino, è conveniente raccogliere separatamente questa frazione del distillato. Subito dopo l' alcool amilico cominciano a passare gli acidi volatili che comunicano al liquido che distilla un odore spiccato di grasso. Lasciando queste acque sufficientemente in riposo, gli acidi si separano alla superficie del liquido sotto forma di fiocchi bianchi leggieri. La quantità assai piccola e del tutto insufficiente per qualsiasi processo di separazione, non ci ha permesso la identificazione di questi composti. Data la temperatura a cui distillarono gli eteri corrispondenti, e la circostanza che gli acidi si separano allo stato solido, appare verosimile che essi constino di acido caprilico misto forse anche ad acido caprinico, i cui eteri etilici bollono rispettivamente a pressione ordinaria a 208° e 249° e hanno odore di frutta.

Le acque di distillazione da cui si erano separati i fiocchi grassi, concentrati, dopo addizione di alcune gocce di potassa, fino a piccolissimo volume, poscia acidificati per mettere in libertà gli acidi eventualmente presenti, rimasero nell' acidificazione perfettamente limpide (assenza di acido valerianico).

Gli acidi non volatili in corrente di vapore ven-

nero estratti dal liquido acido per mezzo dell' etere etilico.

Il residuo dello svaporamento, cristalizzato dallo stesso solvente, fornì una sostanza bianca in bellissimi cristalli tabulari, i quali segnavano al punto di fusione 180°. Ricristallizzata ancora una volta, essa si lasciò facilmente identificare come acido succinico, il cui etere etilico bolle, come è noto, a pressione ordinaria, a 216°. Una determinazione del carbonio e dell' idrogeno nella sostanza secca fornì i seguenti risultati:

gr. 0,2496 di sostanza diedero gr. 0,1154 di acqua e gr. 0,3757 di CO^2, da cui si calcola in 100 parti

	trovato	calcolato per $C_4H_6O_4$
C =	41,04	40,68
H =	5,14	5,08

Frazione γ bollente sopra 180°. — Tutto il liquido rimasto nel palloncino di distillazione e costituente la frazione bollente sopra 180°, venne come al solito saponificato con potassa. Provata sopra una porzione per mezzo dell' acido acetico l' assenza completa di acido tartarico, il resto del liquido venne acidificato con acido solforico diluito ed estratto con etere. L' etere nello svaporamento lasciò una massa pastosa, la quale per trattamento con acqua passò in parte in soluzione, mentre l' altra parte si separò sotto forma di olio grasso insolubile. Questo sciolto in potassa fornì per trattamento con acetato di piombo, secondo le norme ordinarie (1), un miscuglio di saponi piombici. Constava

(1) Vedi Scurti e Perciabosco, *Sull' olio nei semi di mirto*, *Gazz. chim. it.*, 1907, I, p. 483.

quindi di acidi grassi ad un numero elevato di atomi di carbonio.

La parte acquosa, saggiata per la presenza dei vari acidi organici, si dimostrò composta di acido succinico, con piccole quantità di acido malico, il quale venne riconosciuto al comportamento del sale piombico corrispondente che era solubile in acido acetico e precipitava nelle opportune condizioni (1) con alcool. L' acido messo in libertà dal sale piombico riduceva il cloruro di palladio. Essendo il malato di potassio completamente insolubile nel miscuglio di etere etilico ed etere di petrolio, crediamo si possa ritenere che l' acido malico riscontrato in questa frazione provenisse da acido malico eterificato.

Così concludendo la estrazione con un miscuglio di etere etilico ed etere di petrolio ha fornito isobutirrato di etile, alcool amilico, caprilato e caprinato di etile, eteri di acidi grassi superiori e succinato di etile.

D) *Dialisi*

Il residuo della estrazione con etere di petrolio è stato ulteriormente frazionato sottoponendolo alla dialisi e studiando separatamente le due porzioni esterna ed interna del dializzatore.

Il liquido dializzato, a reazione lievemente alcalina, concentrato convenientemente a b. m., fornì una massa deliquescente, contenente i sali potassici degli acidi organici estratti dall' etere, cioè acetato, tannato, lattato di potassio ecc.

(1) Scurti e De Plato, *Sui processi chimici della maturazione.* Staz. Sper. Agr. It., 1908, p. 435.

La parte non dializzata, a reazione leggermente acida, seccata sopra acido solforico nel vuoto, lasciò indietro una massa rosso-bruna, la quale non riduceva il liquido di Fehling, nè direttamente nè previa ebollizione con acidi, precipitava in verde con $FeCl_3$, dava anche un abbondante precipitato con acetato di zinco e ammoniaca e costava quindi di materie coloranti di natura tannica. Sciolta in pochissima acqua e neutralizzata esattamente con KOH, precipitava in parte per aggiunta di molto alcool assoluto, dando una sostanza vischiosa e di natura piuttosto resinosa, caratteri che in modo più spiccato manifestava anche la parte rimasta disciolta nell' alcool dopo evaporazione del solvente.

Nella parte non dializzata non restano adunque che materie coloranti derivate dal tannino e che differiscono da quelle della prima frazione probabilmente per una maggiore complessità molecolare, che conferisce loro più spiccati caratteri resinosi.

Così, riassumendo, per mezzo dell' estrazione con etere etilico si sono sottratti al vino un complesso di composti che mediante neutralizzazione del residuo lasciato dall' etere, distillazione diretta a 60° a pressione ridotta, estrazione con un miscuglio di etere ed etere di petrolio e finalmente mediante dialisi, si sono potuti dividere in gruppi più piccoli, che hanno permesso il riconoscimento dei singoli componenti. Fra essi figurano *in linea principale*

l' acetato di etile
l' isobutirrato di etile
l' alcool amilico
il succinato di etile

e *in linea secondaria* gli *eteri dell' acido caprinico, degli acidi grassi ad un numero maggiore di atomi di carbonio e il malato di etile; gli uni e gli altri accompagnati da materie tanniche e coloranti.* Mancano del tutto il butirrato di etile normale, l' enantato e il tartrato (1) e sono del pari assenti anche eteri di acidi azotati. L' azoto solubile in etere è stato infatti trovato solo di gr. 0,008 per litro, e forse trovasi sotto forma di lecitina, poichè accanto all' azoto sono riconoscibili anche, nell' estratto etereo, sensibili quantità di fosforo.

La determinazione diretta degli eteri volatili, eseguita col processo da noi altrove descritto (2), ha dato una quantità di eteri volatili $^0|_{00}$ di gr. 0,6688 *espressa sotto forma di acetato di etile* (3).

VII.

Aldeidi — Olii essenziali

In questi saggi noi abbiamo mirato principalmente a chiarire l' interessante questione delle aldeidi ossigenate sollevata già da Berthelot. A tal' uopo noi abbiamo pensato di trar profitto della peculiare proprietà delle aldeidi di addizionare il nitrossile per dare acidi idrossammici, composti del tipo $R\text{-}C\langle^{NOH}_{OH}$, i quali come è

---

(1) Occorre appena ricordare che il tartrato di etile, al pari del malato, è solubilissimo nel miscuglio di etere etilico ed etere del petrolio.

(2) Scurti e Corso, *Sul comportamento degli eteri composti nell'invecchiamento dei vini,* Staz. sper. agr. it., 1908, p. 507.

(3) *Intorno al processo di dosaggio degli eteri totali,* vedi le nostre osservazioni nelle Staz. sper. agr. it., 1908, p. 681.

noto si lasciano con tutta facilità riconoscere alla colorazione violetta che danno col percloruro di ferro e isolare attraverso i rispettivi sali di rame poco solubili (1). La prova eseguita sul residuo alcoolico lasciato da 15 litri di vino estratti con etere, ha dato risultati del tutto negativi, in quanto che nè direttamente, nè cercando di separare le aldeidi mediante corrente di vapore e di concentrarle quindi in piccolo volume, l' azione dell' acido di Piloty nelle condizioni opportune (2) produsse riscaldamento, nè colorazione gialla, nè composti colorabili in violetto dal $FeCl_3$, o precipitabili dall' acetato di rame.

Manca dunque, almeno in questi vini, quel tipo di aldeidi ossigenate, su cui tanto assegnamento aveva fatto Berthelot e la cui natura egli aveva stabilito sopratutto in base al comportamento con la soluzione di nitrato di argento ammoniacale.

Solamente ricorrendo a reattivi sensibilissimi sul distillato ottenuto secondo Roques (3), noi siamo riusciti a svelare nel vino piccolissime quantità di composti aldeidici, costituite principalmente da acetaldeide e furfurolo e a poterne eseguire una approssimativa estimazione quantitativa.

A tal uopo 1 litro di vino venne distillato *lentissimamente*, avendo cura di far pescare, per mezzo di apposito tubo codato, l' estremità del refrigerante nella parte inferiore di un cilindro graduato da 1 litro, nel quale erano stati precedentemente versati 10 c. c. di

(1) Vedi A. Angeli, *Ricerche sopra alcuni composti dell' azoto*, Reale Accademia dei Lincei, serie 5, vol. 5, 1904.

(2) Angeli, Angelico e Scurti, *Ricerche sopra alcuni acidi idrossammici, Gazz. Chim. It.*, 1903, II, p. 269.

(3) Roques, *Rivista di Conegliano*, 1899, p. 337.

alcool a 96°. La distillazione venne protratta fino ad ottenere alcool a 50 $^0|_0$, cioè fino a raccogliere c. c. 365 di distillato. Questo liquido venne anzitutto impiegato per il dosaggio delle aldeidi e poi per il riconoscimento dell' acetaldeide e del furfurolo. La determinazione quantitativa eseguita col reattivo di Schiff e Gayon, operando comparativamente con un alcool campione puro a 50 $^0|_0$ addizionato di quantità note di acetaldeide, ha fornito dei valori che hanno condotto ad un contenuto di aldeidi, espresso in acetaldeide, di grammi 0,024 $^0/_{00}$. Le reazioni specifiche hanno dimostrato presenza di acetaldeide e di furfurolo.

Infatti:

1. — Il liquido alcoolico con qualche goccia di piperidina e qualche goccia di soluzione concentrata di nitroprussiato sodico (1) diede una bellissima colorazione azzurra, che secondo Simon (2) non si ottiene nè con altre aldeidi, nè con chetoni, nè con acidi aromatici, ecc., per cui può essere ritenuta come una reazione caratteristica dell' acetaldeide.

2. — Il liquido alcoolico, addizionato di 1 c. c. di anilina pura e di 1 c. c. di acido acetico fornì una intensa colorazione rossa (reazione del furfurolo); con floroglucina, e acido cloridrico una colorazione giallo-dorata, che passò poi a quella bruna, senza dare precipitato.

Alla determinazione quantitativa fatta colorimetricamente coll' anilina e l' acido acetico nella tubiera di Nessler, 10 c. c. del liquido alcoolico diedero la

---

(1) Rimini, *Sopra una razione colorata dell' aldeide etilica, Gazz. Chim. It.*, 1900, I, p. 279.

(2) Vedi Passerini, *Staz. Sper. Agr. It.*, 1906, p. 221.

stessa colorazione di 15 c. c. di soluzione di furfurolo al 0,005 per litro, da cui si calcola nel vino originario

furfurolo $^{0}|_{00}$ gr. 0,0027

Oli essenziali. — Gli olii esseziali sono contenuti in così piccola quantità da riuscire pressochè impossibile la loro separazione e il loro riconoscimento. L' unica proprietà degna di nota, che noi abbiamo potuto rimarcare al riguardo, è la loro resistenza di fronte all' azione del vapor d' acqua sovrariscaldato, poichè anche mantenendo il vino addizionato del doppio e triplo volume di acqua, a 150°-200° gradi per un' ora, rimane inalterato il profumo caratteristico del vino.

Abbiamo voluto riferire questa constatazione perchè corrisponde alla natura loro attribuita da Ordonneau.

VIII.

Composti zuccherini e loro separazione

Per lo studio dei composti zuccherini venne adoperato il vino già spossato con etere, nel quale erasi già formata un' abbondante cristalizzazione di tartrato acido di potassio.

Esso venne neutralizzato esattamente con barite, distillato a pressione ridotta fino ad eliminare la maggior parte dell' alcool, quindi filtrato per separarlo dal precipitato di sali baritici, sostanze albuminoidee ecc., e infine concentrato nel vuoto fino a quasi completa eliminazione dell' acqua. A raggiungere rapidamente ed eccellentemente lo scopo serve l' apparecchio ideato dai

sigg. D' Arsonwal e Bordas (1), col quale si trae profitto delle basse temperature. Esso consta di due recipienti di forma e di dimensioni appropriate, riuniti per mezzo di un tubo a T munito di rubinetto. Si fa anzitutto il vuoto nell' apparecchio; quindi si scalda il recipiente che funziona da caldaia immergendolo nell' acqua calda (a quella temperatura che si crede più appropriata perchè la distillazione sia rapida e contemporaneamente il liquido sia al sicuro da qualsiasi alterazione), mentre il recipiente, che funziona da refrigerante, s' immerge nell' aria liquida o anche in un miscuglio di anidride carbonica solida e acetone. Con una siffatta disposizione dopo poche ore si ottiene un estratto quasi completamente esente di acqua.

Il residuo così ottenuto venne addizionato di alcool assoluto e il tutto venne agitato fortemente e ininterrottamente per mezz' ora, aiutando l' azione del solvente con un moderato riscaldamento. Alla massa completamente raffreddata venne aggiunto 1 $^{1}|_{2}$ volume di etere anidro, si lasciò depositare il precipitato formatosi e quando il liquido soprastante divenne limpido, lo si decantò in un altro recipiente. L' alcool e l' etere in queste condizioni asportano completamente la glicerina, trascinando solo delle quantità trascurabili di composti zuccherini (1 gr. circa per ogni 50 gr. di zuccheri). L' estratto privato in tal modo dalla glicerina, venne prima esaurito con alcool a 95.°, che asportò una porzione dei composti zuccherini, poi con alcool a 75°, che dopo due estrazioni li sciolse pressochè in totalità.

(1) D' Arsonwal e Bordas, *Les Nouveautés chim.*, p. 175; C. R. 1906, p. 1058.

I vari estratti alcoolici riuniti vennero svaporati fino a completa eliminazione dell' alcool, quindi ripresi con acqua e trattati con acetato di piombo fino a precipitazione completa. Si separò allora il liquido per filtrazione alla pompa e si eliminò l' eccesso di piombo con una corrente di idrogeno solforato. Il liquido così ottenuto, liberato dall' idrogeno solforato con una corrente di anidride carbonica e poi di aria, venne esattamente neutralizzato con potassa caustica, liberato per dialisi dalla maggior parte dell' acetato di potassio e quindi portato per concentrazione a piccolo volume. Su questo liquido, opportunamente decolorato con carbone animale, vennero eseguiti i saggi più sotto riportati. Prima di descrivere le varie prove crediamo opportuno far notare che l' origine particolare di questi composti zuccherini e i vari trattamenti a cui essi erano stati sottoposti permettevano di poter escludere a priori dagli estratti finali la presenza di sostanze proteiche, grassi, lecitine, olii essenziali, sostanze cerose, materie tanniche e coloranti ecc.

A) *Ricerca dei pentosi e dei metilpentosi.*

Il liquido zuccherino sciolto in poca acqua, addizionato di un egual volume di acido cloridrico (d. 1. 19) e di un poco di floroglucina sviluppava, riscaldando a piccola fiamma, una intensa colorazione rosso-ciliegia (1) che dimostrava la presenza di pentosi. Per decidere se trattavasi di arabinosio o xilosio abbiamo eseguito i saggi con la p-bromo-fenilidrazina e col bromo e carbonato di cadmio.

---

(1) Tollens B., 1896, XXIX, p. 1202.

1. — *Arabinosio. Saggio con la parabromo-fenilidrazina.* — Si agitò vigorosamente una porzione del liquido zuccherino con 100 c. c. di una soluzione ottenuta sciogliendo 6 parti di parabromo-fenilidrazina pura in 80 parti di acqua calda e 20 parti di acido acetico al 50 °|₀ e lasciando quindi raffreddare il miscuglio alla temperatura della stanza (1). Dopo circa un quarto di ora cominciò a separarsi l' idrazone



$$C_5H_{10}O_4 = N.NH.C_6H_4Br$$

che si depositò in forma di aghi fini quasi incolori.

Raccolto dopo alcune ore di riposo sopra un filtro, lavato con acqua, alcool ed etere e infine cristalizzato dall' alcool al 50 °|₀ segnò al punto di fusione 150°-153° corrispondente esattamente all' arabinoso p-bromo-fenilidrazone (2).

Nel liquido in quistione vi è dunque arabinosio.

2. — *Xilosio. Saggio col bromo e carbonato di cadmio.* — Si lasciarono digerire 50 c. c. di liquido zuccherino, 20 gr. di carbonato di cadmio e 10 gr. di bromo. Dopo 24 ore si portò la massa alla ebollizione, per scacciare l' eccesso di bromo e si filtrò a caldo. Il liquido che ne risultò venne dopo raffreddamento addizionato di un eccesso di alcool e lasciato in riposo in vaso aperto. Anche dopo molte ore non si osservò alcuna formazione di cristalli di bromo-xilonato cadmico.

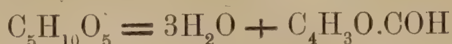
---

(1) Fischer, *Ueber einige Osazone und Hidrazone der Zuckergruppe, Ber d. D. chem. Ges.*, XXVII, 1894, p. 2486.

(2) Per la riuscita del saggio è indispensabile una opportuna concentrazione della soluzione zuccherina.

Non vi era dunque xilosio nella soluzione sottoposta all' azione ossidante del bromo.

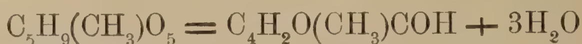
3. — *Metil-pentosi.* — È noto come i pentosi distillati con acido cloridrico (d. 1,06) dànno furfurolo.



$$C_5H_{10}O_5 = 3H_2O + C_4H_3O.COH$$

Su un tale principio è anzi fondato il metodo per dosare i pentosi e le loro sostanze madri nei vegetali, consistente nel distillare la sostanza con acido cloridrico (d. 1,06), fino a che non si ottiene più reazione del furfurolo con la carta all' acetato di anilina. Il furfurolo distillato si precipita poi con la floroglucina e dalla quantità di floroglucide ottenuta si calcolano il furfurolo, i pentosi e i pentosani colle tavole del Kröber (1).

Alcuni anni fa Ellett e Tollens (2) facevano l' osservazione che il processo di determinazione dei pentosani non dava spesso dei risultati esatti, poichè accanto ai pentosani i vegetali contengono frequentemente metil-pentosani, che dànno nell' idrolisi metil-pentosi, (ramnosio, fucosio, rodeosio), i quali nella distillazione con acido cloridrico forniscono metil-furfurolo



$$C_5H_9(CH_3)O_5 = C_4H_2O(CH_3)COH + 3H_2O$$

che precipita egualmente con la foroglucina. I due composti tuttavia si possono facilmente separare, poichè mentre la furfurol-floroglucide è pressochè insolubile in alcool, la metilfurfurol-floroglucide si scioglie con facilità in questo solvente (3).

(1) Kröber, *Zeit f. physiol Chem.*, XXXVI, p. 239.

(2) Ellett e Tollens, *Journ. f. Landwirt.* 1905, III p. 13.

(3) Votocek, *Zeit. f. Zuckerind. i. Böhmen,* XXIII, 1899. p. 229.

Su tale proprietà è fondato il processo consigliato da Ellett e Tollens per dosare i metil-pentosi e metilpentosani. Trattando i nostri zuccheri secondo questo processo, i cui dettagli descriveremo più avanti, noi abbiamo notato che nel trattamento con acido cloridrico distillava un miscuglio di furfurolo e metil-furfurolo.

Nei nostri zuccheri adunque, accanto all' arabinosio, vi era ancora un metilpentosio.

Assodato il fatto, abbiamo proceduto, operando direttamente sul vino originario, ad una prova quantitativa in piccolo.

A tal' uopo 500 c.c. di vino vennero neutralizzati con barite, svaporati alquanto per scacciare l' alcool, trattati con acetato basico di piombo fino a precipitazione completa, spiombati con acido solforico eliminando con la barite l' eccesso di questo acido. Il liquido neutro ottenuto venne svaporato fino a sciroppo e poi ripreso con 150 c.c. di HCl. (d. 1,06). Il tutto venne introdotto in un palloncino della capacità di 200-400 c.c. connesso con un refrigerante a caduta e munito di imbuto a rubinetto, quindi riscaldato a 150-160° in bagno di Rose, in modo da raccogliere in 10-15 minuti 30 c.c. di liquido. Si versarono i 30 c.c. in un bicchiere di 500 c.c. di capacità, si aggiunsero nel palloncino 30 c.c. di acido cloridrico 1,06, si distillò di nuovo come prima e così si continuò fino a raccogliere 400 c.c. di distillato, le cui ultime gocce non davano più con l' acetato di anilina reazione di furfurolo. Al distillato si aggiunse 1 gr. di floroglucina pura, previamente disciolta in acido cloridrico 1,06, si agitò, si lasciò in riposo fino al giorno successivo, si raccolse il precipitato in un crogiuolo di Gooch, opportunamente preparato con l' a-

mianto e seccato, si lavò con 150 c.c. di acqua e si seccò alla stufa a 100°. Si ottenne di floroglucide gr. 0,22.

Il crogiuolo venne quindi introdotto in un bicchierino, vi si versarono 15-20 c.c. di alcol a 95° e poi si riscaldò il bicchiere per 10 minuti a 60°. Si aspirò quindi l' alcool alla pompa e si ripetè il lavaggio con alcool alla temperatura di 60° per altre 3 o 4 volte; l'alcool che prima era fortemente colorato passò in ultimo quasi incoloro. Il precipitato così lavato fu di nuovo seccato alla stufa e pesato; la floroglucide rimasta risultò gr. 0,1326; da cui si calcola un contenuto in metilfurfurol-floroglucide di gr. 0,0872 per 500 c.c. di vino.

A queste cifre secondo le cifre di Kröber corrispondente una quantità di arabinosio di gr. 0,1523 cioè un contenuto del 0,3046 ‰ nel vino originario; e secondo le tavole di Ellett e Tollens un quantità di gr. 0,14 di ramnosio, cioè un contenuto nel vino originario di metilpentoso, espresso come ramnosio, del 0,28 ‰.

B) *Ricerca del galattosio. Saggio all' acido mucico* (1).

25 cc. di soluzione zuccherina sono stati portati per concentrazione a b. m. a denso sciroppo e poi trattati con acido nitrico densità 1,15. Il liquido fu convenientemente concentrato in una capsula di porcellana a b.m. e la massa sciropposa lasciata cristallizzare. Anche dopo 24 ore non si osservò in seno al liquido traccia di cristalli di acido mucico.

Anche il saggio molto raccomandato alla metilfe-

---

(1) Kent e Tollens, *Liebig's Annalen* 227, p. 224; *Landw. Versuchs-Stat*, XXXIX, 1901, p. 414.

nilidrazina asimmetrica secondo Ofner (1) diede risultati del tutto negativi.

Fra gli zuccheri in questione è dunque assente il galattosio.

C) *Levulosio.*

Noi ci siamo serviti per l'identificazione di questo zucchero del reattivo di Sélivanoff e dei liquidi cuproalcalini di Pieraerts (2).

La soluzione alcoolica di resorcina acidificata con acido cloridrico prese in meno di un minuto di riscaldamento a b.m. bollente una intensa colorazione rossa.

I liquidi di Ost n. 1 e n. 3, ritenuti da Pieraerts molto appropriati per l'identificazione del levulosio, anche in presenza di altri zuccheri, sono stati ridotti entrambi nelle condizioni e dentro i limiti di tempo prescritti da Pieraerts.

Vi è dunque nei nostri zuccheri presenza di levulosio.

Noi abbiamo tentato anche di isolare il fruttosio e a tale scopo siamo ricorsi al processo alla metil-fenilidrazina asimmetrica consigliato da Neuberg (3).

Però concordemente ai risultati avuti da Ofner (4), a noi non è riuscita la sua separazione attraverso il fruttoso-metil-fenilidrazone, che si forma secondo Neuberg così facilmente anche nel caso di miscugli di diversi zuccheri.

---

(1) Ofner, *Zeit. fur Zuckerind. in Boehmen*, XXXI, n. 5.

(2) Pieraerts, *Bull. chim. de sucrerie et de distillerie*, XXV, 1907-08, p. 830.

(3) Neuberg, *Ber. d. D. chem. Ges.*, XXXV, I, 1902, p. 960 e 2626.

(4) Ofner, *Ber. d. D. chem. Ges.*, XXXVII, 1904, p. 2623.

D) *Mannosio. Saggio con l' acetato di fenilidrazina.*

Il mannosio si ricerca, come è noto, secondo Fischer (5) e Reiss (6), con l' acetato di fenilidrazina, che a freddo o sotto l' azione di un dolce calore determina la formazione di un mannosofenilidrazone poco solubile.

A tal' uopo 20 c.c. di liquido zuccherino vennero addizionati di una soluzione preparata sciogliendo c.c. 1,2 di fenilidrazina pura e c.c 1,2 di acido acetico glaciale in c.c. 3,6 di acqua. Il miscuglio mantenuto per qualche tempo alla temperatura di 30° non lasciò depositare affatto mannosofenilidrazone.

Fra gli zuccheri quindi del nostro sciroppo non vi era mannosio (1).

Una temperatura più elevata ovvero un contatto molto prolungato determina la formazione di una polvere giallastra che fonde dopo purificazione a 204° e si dimostra all' analisi esoso-osazone, proveniente naturalmente dall' azione delle fenilidrazina sul levulosio; gr. 0,1338 di sostanza fornirono infatti c.c. 18,6 di azoto T 13° e H corr. 737, da cui si calcola in 100 parti.

	calcolato per $C_{18}H_{22}O_4N_4$
N = 15,80	15,64

(1) Fischer, *Ber. d. D. chem. Ges.*, XXI, p. 1805.

(2) Reiss, *Ber d. D. chem. Ges.*, XXII, p. 609.

(3) Secondo le ricerche di Bourquelot ed Herissey la fenilidrazina in queste condizioni precipita il mannosio in modo da poter anche raggiungere una appropriata estimazione quantitativa dello zucchero; la presenza di altri zuccheri modifica secondo i suddetti autori il risultato. C. R., CXXIX, 1899, p. 339.

E) *Destrosio. Saggio all' acido saccarico.*

25 c.c. di liquido zuccherino vennero svaporati fino à consistenza pastosa, quindi sciolti in 75 c.c. di acido nitrico d. 1,15 e svaporati lentamente a b.m. Lo sciroppo giallo-bruno rimasto venne disciolto nel proprio volume di acqua e poi scaldato a b.m. bollente. Vi si aggiunse quindi del carbonato potassico in polvere fina, fino a saturare l' acidità e far prendere al liquido reazione marcatamente alcalina, poi si acidificò con acido acetico. Anche dopo 24 ore di riposo non si osservò formazione per lo meno in quantità apprezzabili, di saccarato acido di potassio.

Fra gli zuccheri dello sciroppo adunque il glucosio o manca del tutto, ovvero trovasi in quantità insufficienti per il suo riconoscimento.

Riassumendo, i composti zuccherini del vino esaminato constano di un miscuglio di

arabinosio
metilpentosio
levulosio,

identificati il primo al comportamento del liquido zuccherino con la floroglucina cloridrica, alla separazione dell' arabinoso-p-bromofenilidrazone per trattamento con la p-bromofenilidrazina e alla formazione di furfurolo nella distillazione con acido cloridrico; il secondo alla formazione del metilfurfurolo che accompagna il furfurolo nella distillazione con acido cloridrico; e il terzo al saggio di Sélivanoff, al comportamento con i liquidi di Ost e alla formazione dell' osazone fusibile a 204°

con l' acetato di fenilidrazina. Le determinazioni del furfurolo e del metilfurfurolo dimostrano inoltre che vi ha un eccesso dell' esoso sul pentosio e sul metilpentosio.

Sono assenti lo xilosio, il galattosio, il mannosio e il destrosio.

Questi risultati concordano perfettamente con i valori trovati nella determinazione della deviazione rotatoria. Infatti, defecando 100 cc. di vino, previa eliminazione dell' alcool e (dopo averlo portato a volume) polarizzandolo in tubo da 200 mm. a 20°, si ebbe una deviazione di — 0,65°. Nelle stesse condizioni come è noto gr. 0,4 di levulosio polarizzano — 0,7°.

IX.

Gomme e loro prodotti di idratazione.

10 litri di vino precedentemente esauriti con etere vennero addizionati di 200 gr. di acido solforico concentrato e mantenuti a ricadere per 3 ore a b.m. bollente, quindi addizionati di una sufficiente quantità di acqua e poi distillati fino ad eliminare la maggior parte dell' alcool. Il liquido così ottenuto, neutralizzato con carbonato di bario e poi filtrato per separarlo dal precipitato baritico, venne concentrato nel vuoto fino a consistenza sciropposa e in modo da scacciare quasi completamente l' acqua. Come nel caso precedente anche quì venne adoperato con profitto l' apparecchio di Arsonval e Bordas ad aria liquida, e la glicerina eliminata con alcool assoluto ed etere anidro.

L' estratto così rimasto venne esaurito al solito più volte con alcool e gli estratti alcoolici riuniti, svaporati, ripresi con acqua e precipitati con acetato di

piombo. Dopo eliminazione del metallo, il liquido zuccherino venne neutralizzato ce convenientemente conentrato. Su di esso vennero eseguiti gli stessi saggi che nel caso precedente.

Le prove per la ricerca dello xilosio, arabinosio, metilpentosio, del galattosio, del mannosio e del levulosio diedero gli stessi risultati che nel caso precedente cioè assenza completa di xilosio, di galattosio e di mannosio e presenza di arabinosio, metilpentosio e di levulosio; il risultato però fu diverso nel saggio per il destrosio, inquantochè dal liquido nitrico ottenuto come è stato già detto si separarono, seguendo il processo già descritto, dei cristalli di saccarato acido di potassio. Questi ridisciolti nell' acqua calda, trattati con ammoniaca fino a reazione neutra, poi precipitati con nitrato di argento hanno lasciato un deposito, che dopo di essere lavato e seccato ha lasciato 50,90 $^0/_0$ di argento nella calcinazione.

Dunque vi è in questi zuccheri presenza di destrosio.

Questo per ciò che riguarda la qualità degli zuccheri; un' altra differenza è però facile a rimarcare circa la proporzione dei singoli componenti e particolarmente del pentosio e del metilpentosio.

Infatti, neutralizzando 500 cc. del vino originario con barite caustica, filtrando e svaporando fino a denso sciroppo, quindi trattando direttamente questo residuo con acido cloridrico 1.06, senza eliminare, per mezzo dell' acetato basico di piombo, le sostanze gommose ecc. abbiamo ottenuto in floroglucide gr. 0,3995 e dopo il trattamento con alcool nello stesso modo come è stato più sopra descritto, gr. 0,3021, da cui si ricava un contenuto in metilfurfurolfloroglucide di gr. 0,0974 per 500 c.c. di vino.

Mettendo a confronto queste cifre con le altre ottenute dal vino dopo defecazione con acetato basico di piombo, noi troviamo un eccesso di gr. 0,1693 di furfurolfloroglucide (gr. 0,3021 — 0,1328) è un eccesso di gr. 0,0102 di metilfurfurolfloroglucide. La differenza molto piccola in questo ultimo caso è invece netta nel primo.

A queste cifre secondo le tavole del Kröber corrisponde un quantità di arabano di gr. 0,169 cioè un contenuto del 0,338 $^0/_{00}$ nel vino originario e una quantità di ramnosano di gr. 0,0213 cioè un contenuto di gr. 0,0426 $^0/_{00}$.

Riassumendo, accanto all' arabinosio, al metilpentosio e al levulosio si trovano, nel vino in esame, dei derivati anidridici del glucosio, dell' arabinosio e probabilmente anche del metilpentosio, suscettibili di trasformarsi in zuccheri per azione degli acidi minerali diluiti.

Una piena conferma a questi risultati hanno portato i valori trovati nella determinazione del potere riduttore e rotatorio del vino dopo idrolisi con acido solforico al 2 $^0/_0$.

Infatti pigliando 100 c.c. di vino, idrolizzandolo con l' acido solforico nel modo sopradescritto, poi neutralizzandolo con la barite, filtrandolo, svaporandolo e infine, osservando previa defecazione, sul liquido riportato al volume primitivo il potere rotatorio e riduttore, si ottenne una deviazione polarimetrica a 20° di - 0,40, mentre la percentuale degli zuccheri da 4,72 $^0/_{00}$ era salita a 6,93 $^0/_{00}$ (calcolando l' eccesso di zucchero trovato come glucosio).

A gr. 0,22 di glucosio in 100 cc. di acqua corrisponde una deviazione di + 0,29, poichè 1 gr. di

glucosio in 100 c.c. devia + 1,33. Questo valore come si vede è molto prossimo al + 0,25 da noi trovato.

Così, concludendo, le sostanze estrattive del vino esaminato constano di

arabinosio
metilpentosio
levulosio
arabano
metilpentosano
destrano

Non sapremmo dire se essi si trovano sotto forma di combinazioni complesse, cioè derivati anidridici misti, ovvero se siano presenti semplicemente come miscugli; così del pari non sappiamo se nell' idrolisi si siano, contemporaneamente ai veri e propri zuccheri, formati acidi idrati di carbonio.

X.

Discussione dei risultati.

Operando nel modo sopra descritto, noi abbiamo potuto separare dal vino e identificare un certo numero di composti, facenti parte alcuni del bouquet, altri delle sostanze estrattive e di cui certuni particolarmente interessanti.

Per ciò che riguarda gli *eteri più facilmente volatili* i nostri risultati portano alla conlusione che essi constano principalmente di *acetato di etile*, a cui sono mescolate sensibili proporzioni di isobutirrato, e una piccolissima quantità di eteri di acidi grassi ad un nu-

mero un poco più elevato di atomi di carbonio, specialmente caprilico e caprinico.

Mancherebbe l' acido butirrico, caratteristico al pari dell' alcool corrispondente, secondo Ordonneau, dell' attività del lievito ellittico, e i nostri risultati su questo punto concordano perfettamente con quelli di Claudon e Morin sulle fermentazioni alcooliche pure. Così pure, conformemente alle conclusioni di Fischer, Ordonneau, ecc. l' etere enantico (eptilato di etile normale), secondo i nostri risultati, non figurerebbe neanche fra i componenti il bouquet dei vini.

Gli eteri più difficilmente volatili, detti ordinariamente eteri fissi, constano principalmente di *succinato di etile*, a cui vanno aggiunte sensibili quantità di eteri di acidi grassi ad un numero elevato di atomi di carbonio e piccole quantità di etere malico. Mancherebbe completamente il tartrato di etile. Questo fatto è tanto più degno di nota in quanto che, stando alle affermazioni teoriche di Berthelot, di Bèchamp, ed altri, esso è stato ritenuto fin oggi come un componente precipuo degli eteri fissi, i quali vengono nelle analisi ordinarie espressi appunto sotto forma di tartrato di etile. Senza dubbio, all' inattitudine dell' acido tartarico alla eterificazione non deve essere estranea la presenza del potassio. Così stando le cose, noi proponiamo d' ora innanzi di esprimere gli eteri fissi e gli eteri totali sotto forma di *succinato etile*.

Interessante è ancora la questione delle *aldeidi*, che secondo le nostre osservazioni non avrebbero affatto l' ufficio loro attribuito da Berthelot. Mancherebbe infatti (per lo meno per i vini della contrada da noi esaminata) il tipo di aldeidi ossigenate che avrebbero, econdo quanto ebbe ad affermare l' eminente chimico

francese, un ufficio importante nell' invecchiamento e nelle alterazioni dei vini, e a cui sarebbero dovute le variazioni brusche che questi son soliti talvolta di subire.

Noi abbiamo riscontrato solo delle piccole quantità di aldeidi grasse, che funzionerebbero naturalmente da semplici composti intermedi dall' ossidazione degli alcoli corrispondenti, e piccolissime proporzioni di furfurolo (e forse anche di metil-furfurolo) connesse alla presenza dei pentosi e dei metilpentosi.

Questi risultati sono indubbiamente di un certo rilievo per la conoscenza della chimica del vino e dei processi che hanno luogo durante il suo invecchiamento, ma un interesse di gran lunga maggiore destano a nostro avviso i fatti segnalati nello studio delle sostanze estrattive.

Trasportando nel campo enochimico gli studi e le vedute che hanno nel tempo recente reso alla biochimica vegetale così mirabili servizi, noi siamo riusciti non solo a dimostrare nei vini la presenza di alcuni composti, la cui esistenza diversamente era difficile prevedere, ma a dare nuova vita ad una serie di interessantissime osservazioni della vecchia letteratura, trascurate e quasi dimenticate come un complesso di notizie contradditorie e prive di significato. A tal proposito forse noi non esageriamo dicendo che la chimica del vino nei punti più oscuri e difficili altro non appare che chimica di membrane cellulari.

Comunque sia la realtà delle cose, è certo che coordinando sotto un tale ordine di idee le numerose osservazioni vecchie e nuove che si trovano nella letteratura, spariscono le stridenti contraddizioni, mentre moltissimi fatti diventano chiari, semplici e facili a comprendersi.

La questione degli zuccheri ad es., la cui presenza alcuni hanno ammesso, altri negato nei vini completamente fermentati, e che alcuni hanno voluto dotati di proprietà fermentescibili, altri sprovvisti, diventa una conseguenza semplicissima della presenza e della natura delle anidridi zuccherine, esistenti nel vino e suscettibili di idratarsi sotto l' azione lenta degli acidi.

Così del pari viene chiarita senza sforzo l' interessante questione della *gomma del vino*, su cui Pasteur, Bèchamp, Chancel, Nivière e Hubert furono perfettamente concordi per ciò che ne riguardava la presenza, ma discordi invece e contradditori per quel che ne riguardava le proprietà. Le nostre ricerche a questo riguardo dimostrano come nel vino non è il caso di parlare di gomma, cioè di una sostanza gommosa unica, caratteristica di esso, ma si hanno (inevitabilmente per leggi biochimiche) un gruppo di sostanze con proprietà fisiche e chimiche vicinissime, ma lungi dall' essere identiche, perchè formate da zuccheri diversissimi, forse anche combinati, ora a questo, ora a quell' altro acido di idrato di carbonio.

Un tal complesso di composti, presentandosi ai suddetti ricercatori nelle combinazioni più varie, doveva necessariamente condurre ai risultati più disparati, per cui ad es. mentre secondo Pasteur la gomma del vino sarebbe analoga alla gomma arabica, che fornisce il 35 $^0/_0$ di acido mucico, secondo Nivière ed Hubert darebbe invece il 70-75 $^0/_0$ di acido mucico, noi dai risultati ottenuti dal vino esaminato dovremmo conchiudere che essa non ne fornisce traccia.

Così riesce ugualmente chiaro come Reboul nella determinazione del potere rotatorio specifico della gomma del vino abbia trovato valori così diversi da Bèchamp.

I risultati evidentemente erano diversi, perchè diverso sostanzialmente era il materiale, su cui ciascuno sperimentava.

Il vino così considerato acquista nella chimica enologica un concetto più vasto e forse reale ed esatto. Gl' intimi rapporti con la chimica delle membrane cellulari ne chiariscono la sua meravigliosa varietà, anche in quei casi in cui fino ad oggi era mancata una qualsiasi spiegazione, come ad es. il variare delle sue proprietà organolettiche non solo col variare della specie della vite, della natura dei terreni in cui essa è coltivata, della temperatura, esposizione, ecc. ma finanche col variare delle condizioni particolari, in cui, secondo le annate, avviene lo sviluppo del frutto, fatto segnalato fin dal 1848 da Cazalis-Allut (1).

APPENDICE

Il Marsala.

Nel prendere come oggetto di studio un vino della contrada suindicata poi non abbiamo semplicemente voluto scegliere un tipo qualsiasi di questa o di quell' altra contrada, ma abbiamo mirato a qualche cosa di più, poichè il vino da noi scelto forma la materia prima per la preparazione del Marsala.

Come è noto infatti questo ricercatissimo vino di lusso, si fabbrica nella costa occidentale della Sicilia e particolarmente nei territori di Marsala, Mazzara e Castelvetrano.

(1) Cazalis-Allut, *Mémoires sur l' Oenologie.* 1848, p. 46.

Nelle sue proprietà organolettiche esso si avvicina ai famosi vini di Xéres secchi (che gl' Inglesi chiamano Sherry), di Porto e di Madera, alla quale somiglianza esso deve la rapidissima sua diffusione nel commercio.

I vini prodotti lungo il litorale e in tutta la parte occidentale della Sicilia e che s' impiegano nella industria del Marsala, sono molto alcoolici, di un colore giallo carico, quasi tendente al dorato, non troppo sapidi e spesso leggermente amabili. Fin dal primo anno essi ricordano il profumo e il sapore caratteristico del Marsala e assumono presto i caratteri dei vini vecchi.

Convenientemente invecchiati acquistano molto in bontà e possono considerarsi come una qualità finissima e delicatissima di Marsala, che comunemente viene chiamata *Marsala vergine*. Infatti i *perpetui* (1) che si preparano con tale materia prima, lasciata invecchiare 30-40 anni ed anche più, presentano un colore giallo dorato ed hanno profumo marcatissimo di Marsala.

Per dare un' idea della natura dei vini che s' impiegano nella fabbricazione del Marsala, basta dare uno sguardo al seguente quadro, tratto dalla pubblicazione del Ministero di Agricoltura " Notizie e studi intorno ai vini ed alle uve d' Italia „ (2).

---

(1) I *perpetui* sono vini bianchi invecchiati che si preparano per uso di famiglia e si bevono in particolari occasioni. Tutte le volte cha si spilla il vino dalla botte in cui esso è contenuto, si usa sostituire la quantità tolta con altrettanta della qualità più vecchia che si possiede in cantina. In tal modo la botte fornisce continuamente vino ed è perciò che il vino è chiamato *perpetuo*.

(2) Vedi: S. Mondini, *Il Marsala,* Casale Monferrato, 1900.

Vini prodotti nei territori di	Alcool in volume %	Estratto secco ‰ (media)	Acidità ‰ (media)
Balestrate	13,99-16,80	29,77	7,70
Partinico	12,68-16,08	43,80	6,60
Alcamo	11,08-16,89	29,37	6,11
Castellammare	10,38-16,24	27,97	6,95
Castelvetrano	12,60-15,97	28,25	6,02
Mazzara	12,40-16,68	24.97	6,05
Marsala	12,87-16,80	29,63	6,32
Trapani	14,65-15,89	36.62	6,00

Da questi vini si fabbrica industrialmente il Marsala, aggiungendovi dell' alcool e poi una certa quantità di *sifone* e di *cotto* (1).

Così il processo di fabbricazione del Marsala consiste semplicemente in una appropriata lavorazione di quei vini naturalmente alcoolici, i quali ridotti ad una massa unica, aggiunti di alcool e di alcune sostanze ricavate dal mosto della stessa uva, sottoposti ad un

(1) Il *sifone* detto anche *forzato* è il risultato di una conveniente aggiunta di alcool al mosto in proporzione tali da impedirne qualsiasi fermentazione.

Il cotto o *calamich* è mosto di uva concentrato fino a ridurlo ad un terzo del suo volume.

Prima dell' aggiunta gl' industriali usano di tagliare i vini delle varie partite per ottenere l' unicità del tipo, conformemente alle marche che gli stabilimenti mettono in commercio e che principalmente sono due: « Italia ed Inghilterra ». La prima è preparata con i vini meno alcoolici e meno colorati e serve al commercio interno e all' esportazione in Francia, Austria-Ungheria ecc., la seconda più alcoolica e più colorata è destinata al commercio di esportazione nell' Europa settentrionale ed in America.

conveniente numero di chiarificazioni, travasi e solforazioni, vengono ad assumere caratteri definiti e costanti.

Il Marsala, come abbiamo accennato, si avvicina per le sue proprietà organolettiche ai rinomati vini liquorosi della Spagna e del Portogallo, quali lo Xéres, il Madera, il Porto, ecc., contro cui esso lotta mirabilmente.

Di tale interessante affinità un fatto merita di essere particolarmente ricordato, strettamente connesso con la natura dei processi biologici, che alla formazione del materiale di origine di quei vini presiedono.

Ed infatti vero è che tutti questi tipi di vino sono preparati con sistemi analoghi, vero è che essi provengono da vitigni pressochè di ugual tipo e coltivati per giunta in terreni di natura analoga, però una circostanza speciale a ciò si aggiunge, e cioè che le contrade che li producono sono situate tutte *sulla stessa latitudine e quindi in condizioni climatologiche assai affini.*

Dott. ROSARIO AVERNA-SACCÀ



L'acidità dei succhi delle piante

in rapporto

alla resistenza contro gli attacchi dei parassiti

Gli acidi hanno una parte importantissima nella economia delle piante, e si riscontrano diffusi, nei vari organi in proporzione più o meno grande. Essi sono, in genere, prodotti dall' ossidazione e dallo sdoppiamento dei principî immediati sotto l' influenza delle ossidasi.

L' acidità dei succhi vegetali non è costante, ma varia nel periodo diurno.

Secondo De Vries (1883-84), la scomposizione degli acidi è continua nelle foglie e indipendente dalle circostanze esterne, ma è accelerata dalla luce.

Sebbene la produzione degli acidi sia prevalentemente notturna, tuttavia essa è provocata dall'azione della luce (diretta o diffusa, rossa od azzurra) sulle foglie; ed invero, mantenendo per pochi giorni le piante all' oscurità, la quantità di acidi va in esse sempre più diminuendo. Quelli che sono prodotti in una notte vengono scomposti, quasi del tutto, sotto l' azione della luce, nel giorno dopo.

Secondo Kraus, nelle piante, sia legnose che erbacee, le foglie sono gli organi più acidi e le radici i meno acidi. La minore acidità delle radici non dipende

però dalla neutralizzazione degli acidi fatta dai sali del terreno, perchè lo stesso succede anche nelle piantine allevate nell' acqua distillata. Inoltre nel fusto lo strato erbaceo è più acido del midollo ed in genere, l' acidità aumenta dall' alto in basso. Nelle foglie carnose la parte esterna e verde è più acida della interna ed incolora.

Gli acidi aumentano nei semi germinati all' oscuro, e diminuiscono in quelli trasportati alla luce; aumentano in una foglia, che durante il giorno fosse tenuta all' oscuro, e sono favoriti nella loro formazione più dai raggi rossi che dai raggi azzurri; infine si trovano al massimo verso il mattino ed al minimo verso la sera.

Inoltre, secondo Kraus, il succo che sgorga dalle ferite praticate sul fusto è ordinariamente acido quando geme copioso lungo il giorno, e perde la sua acidità verso sera: ciò si verifica sia nelle piante legnose che nelle erbacee, così nelle piante radicate come in quelle recise.

Sulla genesi degli acidi poi Kraus ritiene che come aumenta l' acidità gli zuccheri riduttori diminuiscono; e viceversa, come gli zuccheri aumentano lungo il giorno, così gli acidi diminuiscono, massime il malico.

La distruzione degli acidi (durante il giorno) sarebbe un fatto di ossidazione con produzione di acqua e di acido carbonico, tanto più che gli acidi ossalico, tartarico, citrico e malico si scompongono alla luce solare con emissione di acido carbonico, e secondo De Vries e Mayer gli acidi organici contribuirebbero alla formazione degli idrati di carbonio, perchè essi forniscono l' acido carbonico, che, ridotto, darebbe origine agli idrati di carbonio.

Se ben poco si sa sulla importanza fisiologica

degli acidi contenuti nei tessuti vegetali, non sono state finora neppure sfiorate le relazioni fra questi ed i parassiti vegetali.

La questione degli acidi nelle piante è generale; però noi abbiamo voluto per ora limitarci ad esaminarla in alcuni casi, e principalmente nelle viti.

*
* *

Opinioni diverse sulla resistenza delle viti all' oidio ed alla peronospora.

Viala (1) scrive: " un fatto generale, di cui non è possibile di dare una spiegazione, è la maggiore o la minore resistenza che offrono le diverse viti agli attacchi delle crittogame parassite. Non sono tutte le loro varietà ugualmente attaccate dalla peronospora e anche dagli altri fungilli. Le differenze, che si osservano per la comune crittogama (*Oidium*) nelle varietà dei vitigni francesi, meritano di essere ancora confermate con ripetute osservazioni, e per diversi anni, nelle regioni viticole. Tali osservazioni potranno guidarci fino ad un certo punto nella scelta delle varietà ".

Foex (2) scrive: " Tutte le viti non sono ugualmente accessibili all' azione della peronospora. Come per l' oidio, si è notato che alcune di esse erano presso a poco immuni della malattia, mentre altre erano fortemente attaccate. Gli effetti del male non sono sempre eguali. In certe annate le differenze tra due varietà, che sembravano comportarsi in modo analogo in presenza

(1) VIALA, *Les maladies de la vigne,* p. 24, Montpellier, 1885.
(2) FOËX, *Viticulture,* p. 448, Montpellier, 1886.

del parassita, si accentuano fortemente. *Queste circostanze agli effetti della peronospora su di un vitigno, in vicinanza di un altro di varietà diversa, derivano probabilmente dallo stato dei tessuti delle foglie nel momento della germinazione dei conidi* „.

Peglion (1) ritiene, che la resistenza maggiore o minore delle viti europee è occasionale, e dipende dalle condizioni di sviluppo in cui un dato vitigno si trova nel momento, in cui la peronospera infierisce.

Ravaz (2) dice: “ le piante che crescono lentamente sono più soggette all' oidio, all' antracnosi, etc., mentre quelle il cui accrescimento è rapido e formano tessuti più duri resistono meglio „.

Ladrey (3) scrive: “ Parlando della propagazione dell' *Oidium*, abbiamo insistito sopra questo particolare, che cioè nell' origine sopratutto erano state invase le serre, dopo i pergolati, indi le viti in piena aria. Dalle osservazioni dello stesso genere sono state fatte in diverse località, ed hanno mostrato l' influenza del terreno, del modo di coltivazione e del vitigno sulla intensità della malattia. Così si è riscontrato che le viti alte erano ben più esposte, che le viti basse; in quest' ultime, la propaggine, alla quale si è generalmente ricorso, è stata considerata come un mezzo efficace di preservazione. I danni prodotti dall' *Oidium* sono molto più sensibili nei terreni più caldi e dove la vegetazione della vite è ordinariamente più precoce. In tutti i vigneti esperimentati si è constatato, che vi è una grande differenza

(1) Peglion, *Malattie crittogamiche delle piante coltivate*, p. 248, Casale, 1899.

(2) Ravaz, *Porte-greffes et producteurs directs*, p. 43, Montpellier, 1902.

(3) Ladrey, *Viticulture et oenologie*, p. 538, Parigi, 1872.

fra i vitigni dal punto di vista della loro predisposizione ad essere attaccate dall' *Oidium*. Questo fatto è importantissimo, e spiega l' immunità, di cui hanno goduto sinora i grandi vigneti, malgrado la presenza permanente dell' oidio sulle pergole nelle stesse contrade; questi pergolati sono, del resto, ordinariamente formati da vitigni differenti da quelli, che si coltivano per preparare il vino. Così nella Côte-d' Or, dove i pergolati sono stati spesso attaccati dalla malattia (come può ancora essere osservato oggi) non si è mai riscontrata nelle vigne fine piantate a Pinot; qualche vigna di Gamay ne ha presentato delle tracce, senza che il male abbia preso seria importanza „.

Laliman (1860) notò che le viti americane Catawba, Isabella, Scuppernong, etc., coltivate in diversi punti della Francia, resistevano agli attacchi dell'oidio, e li consigliò come mezzo vantaggioso per combattere questa malattia, innestandovi le viti francesi. La stessa osservazione e uguali consigli diede Moulins nel 1862.

Sannino (1) scrive: " La teoria del Comes, che fa " risalire alla maggiore acidità dei succhi la rusticità " di certe piante, subisce una limitazione per quanto " si riferisce all' oidio. E possiamo anche aggiungere " alla peronospora.... „.

Invece per nostro conto non vi ha alcuna limitazione, come dimostreremo nelle seguenti pagine, che contengono il risultato delle nostre numerose analisi.

---

(1) Sannino, *La Rivista*, p. 463, Conegliano, 15 ottobre 1909.

Causa della resistenza

A che cosa deve attribuirsi dunque la resistenza delle viti americane ed europee all' *Oidium* e alla *Peronospora*? E poi, questa resistenza è immutabile?

*
* *

Tralasciamo di parlare della storia delle infezioni prodotte da questi due parassiti, dei danni arrecati, dei caratteri botanici e dei rimedi, essendo ormai cose note al più modesto viticultore, ed esponiamo le cause, che, secondo noi, valgono ad elevare il grado di resistenza della vite e di altre piante agli attacchi dei parassiti.

Richiamando la teoria del nostro maestro Prof. Comes (1), che *attribuisce all' acidità dei succhi una spiccata azione alla resistenza dei parassiti*, e le nostre ricerche (2) sulla acidità dei succhi in rapporto alla resistenza delle viti americane ed europee alla fillossera, abbiamo voluto vedere se la detta teoria potesse avere relazione anche colla resistenza delle viti europee ed americane all' oidio ed alla peronospora.

Poichè da sei anni abbiamo seguito costantemente, nel vivaio di viti americane di Piazza Armerina (Caltanissetta) la vegetazione delle numerose varietà di viti

---

(1) Comes, *Del fagiolo comune,* (Phaseolus vulgaris) *storia, filogenesi, qualità* e *sospettata tossicità. Sue razze dovunque coltivate e loro sistemazione*, Napoli, 1909, p. 37.

(2) Averna Saccà R., *L' acidità dei succhi nelle viti americane in rapporto alla resistenza di esse alla filossera*, nel *Giornale di Viticoltura ed Enologia*, p. 349, Avellino, 1909.

americane ed europee, specialmente in rapporto agli attacchi dei parassiti vegetali, oidio, peronospora, etc., non ci è stato mai dato di riscontrare macchie di oidio o di peronospora sulle viti americane, anché nelle annate, in cui le viti europee erano state maggiormente danneggiate, come nel 1907-1908 e nel 1909 specialmente dall' oidio.

Il vivaio di viti americane di Piazza Armerina è posto in prossimità della città, e precisamente nell' ex-orto del convento dei Cappuccini. Il terreno è variabilissimo, ma vi predomina la silice, dopo il calcare conchiglifero ed infine l' argilla; così si va dal terreno quasi privo di calcare al terreno col 60-70 °|₀ di calcare. Esso è ben areato, anzi troppo, ma non per tanto spesso è insidiato dalle due malattie in parola. Le viti sono poste ad 1 m. 50 × 1 m. 50 nel vivaio di piante madri, ed a 1 m. 75 × 2 m. 50, in 24 filari per lo studio dei diversi sistemi di potatura e per quello dell' affinità.

* * *

Abbiamo voluto indagare, quest' anno, la causa che determina la resistenza delle viti americane, e, malgrado le numerose ricerche da noi fatte, ben poco abbiamo trovato sull' interessante argomento.

A tal' uopo abbiamo raccolto, di buon mattino prima del sorgere del sole (quando i succhi della pianta sono prevalentemente acidi), foglie di viti americane e di viti europee, ed in esse abbiamo determinata l'acidità totale.

Ecco i dati ottenuti:

Acidità delle foglie espressa in acido tartarico $^0/_0$ di sostanza secca.

Viti americane da semi.		
Rupestris selezionata - Velletri N. 19	10.330	Resistenti all'oidio e alla peronospora
Rupestris N. 6.	9.053	»
Rupestris Palermo	8.490	»
Rupestris Velletri N. 10	7.432	»
Rupestris da seme N. 82-2	7.590	»
Rupestris selezionata N. 1	6.495	»
Riparia tomentosa N. 13	6.490	»
Riparia glabra N. 25	6.225	»
Viti americane da talea.		
Riparia × Rupestris N. 101-14. . .	6.217	»
Berlandieri × Riparia N. 157-11 . .	6.135	»
Rupestris × Berlandieri N. 301 B .	6.135	»
Rupestris × Berlandieri N. 301 A .	6.040	»
Riparia × Rupestris N. 3309 . . .	6.000	»
Mourvedre × Rupestris N. 1202 . .	5.917	»
Riparia glabra.	5.625	»
Berlandieri × Riparia N. 34 E. M. .	5.447	»
Berlandieri × Riparia N. 420 A . .	5.303	»
Berlandieri Resseg. N. 2.	5.400	»
Rupestris du Lot	4.327	»
Chasselas × Berlandieri	2.590	Non resistente
Cabernet × Berlandieri	2.090	»
Aramon × Rupestris Ganz. N. 1. .	2.082	»
Produttori diretti (da talea).		
Pardes Lacoste	1.736	»
Couderc N. 202	1.617	»

Teuffreau.	1.600	Non resistenti
Seibel N. 2	1.538	»
Couderc 85-110.	1·536	»
Seibel N. 2007.	1.464	»
Seibel N. 1	1.464	»
Treuquier.	1.428	»
Seibel N. 128	1.357	»
Seibel N. 2003.	1.285	»
Couderc 3907	1.228	»
Seibel 14.	1.214	»
Couderc 4401	1.214	»
Terras N. 20	0.992	»
Viti europee (da talea).		
Nero valente (uve nere) .	1.972	»
Nerello » .	1.603	»
Zuccarino » .	1.320	»
Palermese » .	1.700	»
Nero Capitano » .	I.172	»
Tuccarino di Catania » .	1.140	»
Quagliana » .	1.250	»
Durascia » .	0.910	»
Calabrese nostrale » .	0.800	»
Perricone » .	0.650	»
Viti europee da talea.		
Giusippedda (uve bianche)	0.910	»
Giustollese mantellato »	0.900	»
Morfuso »	0.701	»
Molacchina »	0.578	»
Petrisi »	0.525	»

*
* *

Dall' esame anche superficiale dei dati sopra riportati si vede che nelle viti americane, resistentissime agli attacchi dell' oidio e della peronospora, l' acidità è molto elevata rispetto a quella dei produttori diretti e delle viti europee non resistenti.

Quindi resta ben stabilito il principio biologico posto da Comes: *la resistenza delle viti agli attacchi dei parassiti deve attribuirsi all' acidità dei succhi dei loro organi.*

*
* *

Se esaminiamo, poi, l' acidità del mosto delle uve delle viti americane e quella delle uve delle viti europee, la tesi viene ancora riconfermata, ed ecco i dati:

Acidità del mosto espressa in acido tartarico $^0/_{00}$ di mosto.

Viti americane.		
Rupestris.	24,160	resistenti all' oidio e alla peronospora
Solonis × Riparia	22,650	»
Riparia gloire.	21,145	»
Berlandieri × Rupestris 301 A . .	21,050	»
Berlandieri × Riparia 15721 B . .	20,000	»
Berlandieri Resseguez N. 1. . . .	19,000	»
Berlandieri Resseguez N. 2. . . .	17,671	»
Produttori diretti.		
Ibrido Franc	9,50	non resistenti
Pardes Lacoste	7,42	»
Furnier	7,40	»
Couderc 4401	7,24	»
Terras N. 20	6,90	»
Seibel N. 155	6,60	»
Viti europee.		
Nero Valente	10,42	»
Nero capitano	8,55	»
Perricone.	7,50	»
Nerello.	7,42	»

Relativa stabilità della resistenza

Ma questa resistenza delle viti americane agli attacchi dell' oidio, o a quelli della peronospora, è stabile?

No, decisamente no, perchè le cure culturali più o meno intensamente applicate fanno variare la resistenza iniziale sino ad annullarla completamente.

In genere le specie selvatiche sono sempre più resistenti alle malattie rispetto alle relative specie coltivate; resistenza che è sempre in relazione colla rusticità dei loro succhi.

Secondo Comes (1) " le note più caratteristiche " del conseguito miglioramento consistono nel relativo " incremento degli organi (i quali sogliono addivenire " più teneri o più acquosi per l' aumentato sviluppo " principalmente dei tessuti parenchimatici) *e nella* " *diminuzione progressiva della acidità dei rispettivi* " *organi, segnatamente nei frutti.*

" L' incremento degli organi è indotto specialmente dall'aerazione del terreno (mediante l' accurata " lavorazione di questo) e dalla concimazione. Queste " mettendo a disposizione della pianta maggior copia " di materia prima da elaborare, provoca una maggior " produzione di materiali plastici a beneficio dell' intero " organismo.

" *Quindi nelle piante coltivate gli organi vengono* " *in tal modo ad essere ipernutriti al paragone di* " *quelli delle piante selvatiche, che debbono da sole, cioè* " *senza alcun sussidio dell' uomo, procurarsi tutti i ma-*

---

(1) Comes, *Op. cit.*

“ *teriali occorrènti ai loro molteplici bisogni. Però* “ *come aumenta la grandezza degli organi, così dimi-* “ *nuisce nelle piante coltivate la relativa acidità.* Ciò “ può spiegarsi col ritenere aumentato, insieme alle “ sostanze organiche, anche il potere ossidante delle “ ossidasi, le quali moltiplicando a loro volta i loro “ attacchi alle sostanze organiche, circolanti nei tessuti “ delle piante, accrescerebbero il coefficiente respira- “ torio $\left(\frac{CO^2}{O}\right)$ a spese degli acidi organici, donde la “ maggiore produzione dell' acido carbonico, ultimo “ prodotto di ossidazione. Per conseguenza come aumenta “ nei tessuti la formazione dell' acido carbonico, che si “ elimina, *così diminuisce in esse l' acidità comples-* “ *siva data dagli acidi organici che vi rimangono......*

“ L' ingentilimento delle piante legnose selvatiche “ (che costituiscono in genere gli attuali alberi da “ frutta), conseguito a forza di secolare cultura leta- “ mata, si suole conservare moltiplicando agamica- “ mente la pianta ingentilita (cioè per mezzo dell' in- “ nesto, delle talee, del margotto, della propagine, “ etc.). Se si abbandona la forma moltiplicativa aga- “ mica, e si ricorre invece alle loro semenze per pro- “ pagarle, a capo di poche generazioni la prole ri- “ prenderà man mano le caratteristiche e le qualità delle “ rispettive piante selvatiche, e segnatamente la loro “ *esuberante acidità, causa precipua della loro ru-* “ *sticità.*

“ *Da ciò proviene la cagionevolezza maggiore delle* “ *piante coltivate* (in rispetto alle selvatiche) *nella* “ *lotta contro le insidie dell' ambiente, e la loro resi-* “ *stenza minore contro gli attacchi dei parassiti. In* “ *altri termini come progredisce l' ingentilimento della*

“ *pianta legnosa così diminuisce la sua energia nella* “ *lotta per la vita* „.

* * *

Solo quest' anno abbiamo notati numerosi casi di oidio sull' Aramon × Rupestris Ganzin N. 1, nel vivaio di viti americane a Piazza Armerina. Ed appunto a questo suo conseguito ingentilimento si deve la sua caduta nella resistenza alla fillossera (Pachino, nella Prov. di Girgenti, e in quella di Caltanissetta), ed all' oidio. Il che è facile rilevare, confrontando l' acidità di una delle varietà di viti più resistenti all' oidio, e alla peronospora, con l' acidità dell' Aramon × Rupestris Ganzin N. 1, e con quella delle viti nostrane.

Ecco i dati:

*Acidità delle foglie espressa in acido tartarico %
di sostanza secca.*

Rupestris selezionata N. 19. .	10.330	resistente all' oidio e alla peronospora.
Aramon × Rupestris Gan. N. 1 .	2,082	non resistente.
Calabrese di Leonforte . . .	1,853	»
Lambrusco di Cisterna . . .	1,715	»

Resistenza all'erinosi

Non tutte le viti americane sono esenti dagli attacchi dell' erinosi. Lo Chasselas × Berlandieri, il Ca-

bernet × Berlandieri, l' Aramon × Rupestris Ganzin N. 1, quest' anno ha sofferto molto, e specialmente i primi due negli anni 1907-1908-1909, come le viti europee, mentre le altre varietà di viti americane, cioè di *V. rupestris*, *V. riparia* e *V. Berlandieri* etc., non hanno presentato affatto casi di erinosi: ma questa non si farà lungamente aspettare.

Non vanno esenti dagli attacchi di erinosi numemerose varietà di ibridi produttori diretti.

Ora se esaminiamo l' acidità dei succhi delle foglie di queste tre varietà con quella dei succhi di alcune varietà resistenti all' erinosi, vediamo chiara la spiegazione della poca resistenza di quelle. Ecco alcuni dati:

Acidità delle foglie espressa in acido tartarico %
di sostanza secca.

Rupestris selezionata N. 19. .	10,330	resistente all'erinosi.
Rupestris N. 6.	9,953	»
Rupestris Palermo N. 2 . . .	8,490	»
Rupestris Velletri N. 10 . . .	7,432	»
Chasselas × Berlandieri . . .	2,590	non resistente.
Cabernet × Berlandieri . . .	2,090	»
Aramon × Rupestris Ganz. N. 1	2,080	»
Seibel N. 43.	0,920	»
Seibel 1070	0,960	»
Seibel 1077	0,702	»
Seibel 2010	0,578	»
Seibel 2041	0,525	»
Giusippedda	1,675	»
Guistollese mantellato	1,670	»
Morfuso	1,470	»
Mollacchina	1,497	»
Petrisi	1,457	»

Uve bianche e nere

Un fatto degno di nota è che le viti ad uva bianca sono più sensibili (ben inteso a parità di condizioni) delle viti ad uva nera. Ora, se le varietà ad uva bianca rappresentano le forme più gentili rispetto alle varietà ad uva nera; se le cure culturali hanno fatto attenuare e sparire il color rosso fino a portarlo al roseo, giallo dorato, giallo paglierino, bianco ialino; e se si seminano i vinacciuoli di uve bianche le rispettive piantine portano in genere grappoli quasi ad uva nera, ritornando così al tipo primitivo, si deve ammettere che le uve bianche sono derivate dalle rosse, e quindi sono addivenute più gentili e necessariamente più sensibili agli attacchi dei parassiti.

Comes (1) scrive: " È da notarsi che la graduale " diversità dei colori nei semi suole originarsi per " successiva attenuazione di un colore primitivo più " forte, che nel caso in parola (nei fagiuoli) sarebbe il " violetto scuro, quasi nero. Siffatto colore attenuato può " successivamente anche scomparire in parte o in tutto, " per dare luogo ai colori screziati o al colore bianco dei " semi. Ditalchè i semi bianchi, biologicamente parlando, " rappresenterebbero la forma più raffinata, ottenuta a " forza di lunghe coltivazioni letamate ed irrigue, dai " corrispondenti semi selvatici fortemente colorati..... " I semi verdi o gialli sotto l' azione della luce per- " dono man mano il colore fino a diventare quasi " bianchi, locchè indica che quella cromula à origine " clorofillica, e quindi azotata. Invece, i semi colorati

---

(1) Comes, *Op. cit.*

“ nelle diverse gradazioni del rosso sotto l' azione della
“ luce intensificano il loro colore; infatti (giusto quanto
“ si è accennato di sopra) il colore carneo passa al-
“ l'ocraceo, l' ocraceo passa al baio, il baio al rosso,
“ al porpora e così via dicendo; locchè indica che sif-
“ fatta cromula ha origine tannica. Ciò posto, giacchè
“ il tannino ha reazione acida, la sua deposizione nel-
“ l' involucro seminale indica che l' acidità dei succhi
“ circolanti nelle piante a seme con cromula tannica,
“ deve essere maggiore rispetto a quella delle varietà
“ del *Ph. lunatus* a seme bianco (che è privo di cro-
“ mula), od a seme giallo o verde „.

*
* *

Questo è un principio generale di biologia che trova la sua larga applicazione in viticultura; difatti così solo può spiegarsi la tannicità, l' acidità elevata unita ad una colorazione più intensa delle uve nere, rispetto alle uve bianche, meno tanniche e meno acide, a parità di ogni altra condizione. Intanto ci riserbiamo di suffragare ampiamente, con dati analitici, questo principio in un prossimo lavoro.

Ciò posto, confrontando l' acidità del mosto di alcune uve bianche con quella del mosto delle uve rosse, poste sempre nelle stesse condizioni, si vede come queste sono più acide e quindi più rustiche e più resistenti delle uve bianche.

Ecco alcuni dati raccolti nel prospetto della pagina seg.:

Acidità del mosto espressa in acido tartarico
‰ di mosto.

Uve bianche

Mantellato	6,900
Giustollisi fino	6,375
Giusippedda	5,775
Petrisi	5,625
Montonico	5,025
Durascia bianca	5,025
Verde	4,800
Lignageddu	3,975
Inzolia	3,900
Morfuso	3,900

Uve nere

Nero valente	12,970
Calabrese nostrale	9,500
Perricone	9,250
Calabrese di Leonforte	8,750
Corniola	8,700
Nero Capitano	8,250
Quagliana	8,195
Nerello	8,025
Tuccarino nostrale	7,675
Durascia	7,000
Nero d' Avola	6,875

Resistenza delle varietà in rapporto al clima ed al terreno.

Ancora un fatto degno di nota è che la stessa varietà non si mantiene ugualmente resistente agli attacchi dei parassiti, se coltivata in valle, in piano, in colle, ed in qualsiasi terreno.

A parità di condizioni culturali, una varietà è più

resistente se è coltivata in terreno argilloso, che in terreno calcareo. Cercheremo di illustrare meglio questi fatti con alcuni dati:

Acidità del mosto espressa in acido tartarico $^0/_{00}$.

Nero valente	16,500
Petrisi	13,200
Verde	10,425
Morfuso	10,125
Tuccarino	9,525
Aubina	8,250

Tutte queste varietà sono coltivate in contrada fredda e asciutta, dove la maturazione è molto tardiva, e spesso viene sorpresa dai freddi autunnali. Esse non maturano affatto i loro frutti, ma presentano una resistenza maggiore agli attacchi dell' oidio e della peronospora rispetto alle stesse varietà coltivate nelle contrade relativamente calde, delle cui analisi ecco alcuni dati:

Acidità del mosto espressa in acido tartarico $^0/_{00}$.

Nero valente	6,370
Aubina	6,225
Petrisi	5,625
Verde	4,800
Tuccarino	4,125
Morfuso	3,900

Influenza del terreno sulla resistenza delle viti all' oidio ed alla peronospera

L' influenza che esercitano il terreno e le cure culturali sulla vegetazione, e quindi sulla resistenza, non

è priva di interesse. Non può sfuggire all' osservazione anche superficiale, come la stessa varietà di vitigno se è coltivata nei terreni compatti, argillosi, è più resistente agli attacchi dell' oidio e della peronospora, rispetto alla stessa varietà coltivata in terreni calcarei. L' azione del terreno sui vegetali è inoltre in relazione con l' umidità e con la temperatura, le quali favoriscono la dissoluzione dei materiali salini contenutivi. L' esposizione del terreno spiega anche una rilevante influenza sullo sviluppo delle piante, perchè come essa varia, variano le condizioni di ambiente.

L' esposizione a nord favorisce lo sviluppo delle specie fungine per l' umidità eccessiva dell' ambiente; e inversamente in quella al sud. Il sottosuolo, poi, vi esercita una influenza notevole. Esso, quand' è permeabile, contribuisce alla maggiore prosperità delle piante, mentre quando è impermeabile contraria più o meno lo sviluppo delle piante, rendendole quindi più sensibili agli attacchi dei parassiti. Nei terreni umidi poi i fatti patologici sono più gravi, perchè determinano vegetazione stentata ed irregolare, tessuti più teneri, acquosi, clorotici, e quindi più vulnerabili dai parassiti.

I terreni calcarei hanno un' azione considerevole sulla vita delle piante. Sono generalmente secchi e poveri di materia organica, ed i loro sali di calce, penetrando e diffondendosi nei tessuti delle piante, vi neutralizzano l' acidità dei succhi, e perciò rendono le uve più zuccherine e meno acide, per la diminuzione di acidità, che porta alla minore resistenza agli attacchi dei parassiti. I sali di calcio del terreno, resi solubili dall' acido carbonico, penetrano nella pianta sotto forma diversa; essi, circolando nei tessuti, servono in parte a neutralizzare gli acidi eccedenti, trasformandoli in sali

organici, i quali si accumulano nelle foglie, massime col declinare della vegetazione. I sali organici di calce sono gli ossalati, i malati, i tartrati e i citrati. Di essi gli ossalati si presentano in cristalli o indruse nelle Cactee, nelle foglie di *Citrus*, di *Juglans*, ecc.

Leplay (1882) ha potuto determinare che nelle radici di barbabietola la quantità di zucchero aumenta a misura che abbondano nella pianta i sali di calce, e che, difettando questi, il peso ed il volume delle barbabietole crescevano, mentre lo zucchero diminuiva.

Corenwinder (1884) ha potuto accertare che il prodotto delle barbabietole viene a scemare per difetto di calce nel terreno.

Secondo Leplay, la presenza della potassa e della calce nella pianta è indispensabile alla trasformazione chimica ed organica dell' acido carbonico sottratto al terreno mediante le radici, e dell' acido carbonico sottratto all' atmosfera mediante le foglie, e dei principî immediati elaborati nelle foglie e destinati all' economia della pianta.

Il calcio, oltre a determinare la consistenza dei tessuti ed impedire, con la precipitazione dell' acido ossalico, l' accumulo di ossalati solubili, che hanno una azione fortemente tossica per gli organismi vegetali, ha la funzione principale di formare sali con gli acidi organici, che derivano dalle ossidazioni degli idrati di carbonio. In fine il calcio, disacidificando i tessuti, s' immobilizza nelle parti delle piante, che debbono poi produrre i nuovi organi.

De Plato (1) studiando l' azione dei sali di potassio

(1) De Plato G, *L' azione dei sali potassici sulla formazione del saccarosio nei semi*, « Rendiconto della società chimica italiana », pag. 141, Vol. I, Fasc. XI e XII, Roma, agosto 1909.

sulla vegetazione attribuisce al potassio la formazione degli idrati di carbonio e al magnesio la funzione di trasporto di questi; inoltre attribuisce una spiccata azione al calcio nella salificazione degli acidi organici.

*
* *

Confrontando ora l'acidità dei mosti delle viti, che vegetano in terreni calcarei, colle stesse viti che vegetano in terreni argillosi, troviamo bene la ragione della minore resistenza di quelle, ed ecco alcuni dati:

Acidità del mosto espressa in acido tartarico ‰

In terreni calcarei (60 % di carbonati)

Inzolia	6,900
Verde	6,875
Giusippedda	6,670
Durascia	6,625
Castel N. 2030	6,600
Petrisi	6,250
Morfuso	6,240
Castel N. 16606	6,050
Couderc N. 1832	6,000
Montonico	4,050
Giustollese	3,950

In terreni argillo-silicei (5 % di carbonati)

Couderc N. 1832	11,730
Verde	10,420
Castel N. 2030	10,370
Castel N. 16606	10,365
Morfuso	10,350
Petrisi	9,600
Inzolia	9,400
Durascia	8,500
Montonico	7,700
Giusippedda	7,500

Le cure culturali poi hanno una non lieve influenza sulla resistenza delle piante, appunto perchè provocano lo sviluppo dei tessuti parenchimatici, e una diminuzione progressiva dell' acidità dei rispettivi organi, come già si è detto di sopra.

Diminuzione progressiva della resistenza.

La resistenza delle piante agli attacchi dei parassiti non è immutabile, ma temporanea, perchè una pianta selvaggia quando passa in coltivazione, viene assoggettata a cure (potatura, lavori al terreno, concimazioni, etc.), che eccitano un maggiore sviluppo negli organi, specialmente nei tessuti parenchimatici, ed a una notevole diminuzione dell' acidità dei suoi succhi, indice sicuro del conseguito ingentilimento. Quindi gli organi si rendono più sensibili agli attacchi dei parassiti, secondo la tesi sostenuta da Comes.

Il fatto poi della introduzione o dell' acclimazione di una pianta in un ambiente diverso da quello originario induce per solito uno spostamento vegetativo per le mutate condizioni dell' ambiente, e specialmente del clima.

Faes (1) giustamente scrive: " per non citare che „ un esempio, gettiamo un colpo d' occhio sulla colti- „ vazione della vite nelle nostre regioni. Vegetale ori- „ ginario di contrade più temperate e più secche, la „ vite si trova trasportata da noi in clima più freddo e „ più umido. Pianta rampicante, abituata a un grande „ sviluppo, destinata a elevarsi sugli alberi, la pian-

(1) H. Faes, *La lutte contre les parasites en agriculture*, « Bull. de la Société Vaudoise de Sciences naturelles », p. 89, n. 163, Lausanne, 1908.

„ tiamo a distanze vicinissime e la potiamo in un modo „ assolutamente contrario al suo modo di sviluppo abi- „ tuale. *Senza dubbio, perciò, noi aumentiamo la frut-* „ *tificazione nell' unità di superficie; miglioriamo così la* „ *qualità del vino, ma non resta meno evidente che la* „ *vite è coltivata in modo anormalissimo.* Infine, pian- „ tata su vastissime superficie continue, la maggior parte „ del tempo senza alcuna alternanza di coltivazione la „ vite offre ai suoi parassiti, tanto antichi che nuovi, „ delle condizioni di sviluppo e di moltiplicazione „ estremamente favorevoli. *Dopo ciò si vorrebbe che* „ *questa pianta, solamente aiutata dalla natura, produ-* „ *cesse abbondantemente frutti sani come qualunque* „ *arbusto selvatico delle nostre siepi o delle nostre fo-* „ *reste.* „

Ciò posto, una pianta coltivata, più di quella selvaggia, deve risentire i malefici effetti delle gelate, degli sbalzi di temperatura troppo rapidi, della scarsezza di luce, dell' eccesso o del difetto dell' acqua, della qualità inadatta del terreno, degli attacchi dei parassiti. Per tanto non è da credere che le piante incolte siano refrattarie all' azione nociva degli agenti esterni. Importa solo avere per fermo che l' effetto nocivo di un agente esterno, é, a parità di circostanze, più intenso, e perciò più micidiale, per una pianta coltivata che per la stessa allo stato selvatico.

Quindi la cultura non predispone una pianta ad ammalarsi, ma rende più gravi gli effetti nocivi degli agenti esterni.

Nelle piante agrarie il fatto della cultura, più o meno forzata, deviando il naturale decorso vegetativo a beneficio di qualche speciale organo, dà la prima spinta ai turbamenti patologici. Dopo tutto, ben si spiega

il deperimento delle viti americane in Sicilia, donde l'attuale disastro economico, in cui sono caduti i viticultori siciliani.

L' Oidio del nocciuolo.

Una delle malattie più comuni del nocciuolo (*Corylus Avellana*) nel territorio di Piazza Armerina è l' oidio (*Erysiphe Coryli,* DC.); ma sembra che non rechi gravi danni quanto il cosiddetto *bagano* (*Phytoptus Avellanae*, Pag). Le foglie attaccate dall' oidio si presentano piane, aventi alla pagina inferiore una lanugine biancastra formata dai rami conidiofori del fungo.

Verso la metà di settembre in mezzo alla lanugine biancastra spiccano nettamente dei corpicciuoli sferici, di color giallo prima e poi nerastri, che sarebbero gli organi ascofori del fungo (*Erysiphe Coryli*). Ci limitiamo a questi brevi cenni, riservandoci di illustrare a suo tempo ampiamente il male in parola.

Un' altra malattia, che però produce gravi danni nei nocciuoleti è determinata da un piccolo acaro (*Phytoptus Avellanae.* Pag.) che attacca violentemente le gemme, impedendone lo sviluppo. In alcuni anni i danni sono veramente gravi.

Da un' accurata inchiesta da noi fatta, nei diversi nocciuoleti del comune di Piazza Armerina, è risultato che le varietà più attaccate dai due mali in parola sono: la *napoletana* e la *nuciddara,* mentre raramente lo è la *giannusa* e tutte le piantine provenienti da seme. Le prime due sono le varietà più gentili, mentre la *giannusa* è la varietà più rustica, quasi selvaggia. Ecco i dati sulle acidità delle foglie, riservandoci di estenderli su tutte le varietà coltivate.

Acidità delle foglie espressa in acido tartarico %
di sostanza secca.

Nuciddara	4,28
Napoletana	5,30
Giannusa	8,90

Le foglie (provenienti da un nocciuoleto del sig. A. Averna, in contrada S. Pietro, Piazza Armerina) furono raccolte il 15 agosto, di buon mattino, prima del sorgere del sole.

*
* *

Dai dati sopra riportati ci è facile rilevare il perchè della minore resistenza delle varietà *nuciddara* e *napolitana* agli attacchi dell' oidio e del bagano.

Concludendo: *La maggiore resistenza delle viti americane, e di altre piante, rispetto all' oidio, alla peronospora, all' erinosi, è in relazione alla loro rusticità, e quindi alla loro esuberante acidità rispetto alle corrispondenti varietà ingentilite! Essa è temporanea, perchè le cure culturali* (lavori al terreno, concimazioni, potature, etc.), *più o meno intensamente applicate fanno attenuare la resistenza iniziale fino ad annullarla completamente.*

F. SCURTI

LA CHIMICA AGRARIA

E I SUOI RAPPORTI

CON L'AGRICOLTURA E CON LA BIOLOGIA

Conferenza tenuta alla Società chimica italiana - Sezione di Roma nel Febbraio 1910

I. La Chimica agraria e l'agricoltura.

Gli studi di Chimica agraria sorsero quasi contemporaneamente a quelli di Chimica pura ed ebbero di mira l'applicazione dei trovati della chimica alla pratica rurale.

Lavoisier mentre da un lato, con la legge della conservazione della materia, con la teoria della combustione e con altre mirabili ricerche, gettava le basi della moderna chimica, d'altra parte sperimentava, a proprie spese, razionali sistemi di coltura nel Vendemois, e in un apposito podere cercava d'indagare il modo di nutrizione delle piante coltivate e i mutamenti chimici che avvengono durante lo sviluppo dei vegetali.

Della sua opera però egli non arrivò a raccogliere i frutti, di cui certamente avrebbe avuto larga e gloriosa messe, poichè, accusato all'epoca del terrore di essere nemico della patria, veniva imprigionato e poi decapitato nel maggio del 1794.

L'idea però gli sopravvisse nel senso che l'utilità dell'applicazione della Chimica a vantaggio dell'agri-

coltura penetrò nel generale convincimento; si vide infatti nel 1795 lo scozzese Dundonald trattare *ex professo* delle relazioni della chimica di Lavoisier con l' arte dei campi e, quattr' anni dopo, Giovacchino Corradori trattare scientificamente della fertilità della terra davanti all' Accademia dei Georgofili di Firenze che aveva su tale argomento indetto un pubblico concorso.

Qualche anno dopo e precisamente nel 1802 il Consiglio della Società di Agricoltura di Londra invitava Sir Humphrey Davy a dettare un corso di chimica applicata all' agricoltura nel pensionato agrario di Glascow. Così sorse la chimica agraria come ramo speciale della chimica applicata. Davy la definì: " *quel ramo della chimica che ha per oggetto lo studio delle combinazioni per cui passa la materia durante lo sviluppo e la nutrizione delle piante, l' esame comparativo dei loro prodotti come sostanze alimentari, la costituzione dei terreni e la maniera con cui essi migliorano per mezzo dei concimi o divengono fertili con i diversi processi di coltura* ".

Nel suo corso pubblico egli, facendo tesoro delle osservazioni dei più noti naturalisti che si erano occupati con successo di fisiologia vegetale, quali Grew, Malpighi, Sénebier, Darwin e Knight e delle scoperte di Cavendisch, Scheele, Pristley e Lavoisier, dettò le prime norme sul modo di applicare i concimi e preparare i terreni, norme che egli più tardi (1812) raccolse nel suo " *Manuale dell' Agricoltura* ".

Ma prima ancora che fosse pubblicato il trattato del Davy e precisamente due anni dopo dacchè questi aveva iniziato il corso di chimica agraria a Glascow, un' opera insigne vedeva la luce, cioè le " *Ricerche chimiche sulla vegetazione* " di Teodoro de Saus-

sure (1804). In essa l' autore esponeva una serie di mirabili ricerche tendenti a precisare i rapporti fra le piante e l' ambiente in cui esse vivono, mostrando la necessità dell' ossigeno per le funzioni vegetali e per la vita dei singoli organi delle piante, e stabilendo l' ufficio delle foglie nell' alimentazione dei vegetali.

Al Davy e al De Sausurre seguì il chimico francese Chaptal, il quale verso il 1830 cominciò anch' egli ad occuparsi in modo proficuo di chimica agraria. Chaptal fu il primo ad esporre in maniera metodica e chiara la dottrina degli avvicendamenti, la coltura dei prati artificiali, l' allevamento e la moltiplicazione del bestiame; il suo trattato di Chimica applicata all' Agricoltura credo sia stato l' ultimo degli scritti con cui egli chiuse la sua vita operosa.

Il Boussingault sviluppò dopo il concetto delle esperienze parallele di laboratorio e di campo, seguìto più tardi da Schübler e Sprengel (1837), il primo dei quali mise in rilievo l' importanza delle proprietà fisiche del suolo, mentre l' altro estese le conoscenze sulla composizione delle ceneri, dimostrando la funzione essenziale di alcuni elementi, quali il ferro, il magnesio, il cloro, lo zolfo, ecc.

Stavano a questo punto le cose quando la " British Association for the advancement of science „ radunata in Liverpool, veniva alla determinazione di invitare Giusto Liebig a redigere un rapporto sullo stato delle cognizioni della Chimica organica, dal quale risultasse l' importanza degli studi chimici per il progresso dell' agricoltura.

Aveva allora Liebig eseguite svariate ricerche sugli acidi organici (citrico, malico, chinico, aspartico, meconico, urico, tannico, maleico, ippurico, benzoico ecc.) e

studiato l' azione del cloro sull' alcool scoprendo prima il cloroformio e poi il cloralio, aveva identificato l' acetaldeide, investigato diversi zuccheri, ricercato i composti del cianogeno e i mercaptani, estratto l' inulina dalle radici delle Georgine, studiato la narcotina, la piperina, l' atropina, la nicotina, preparato artificialmente le prime basi azotate, fatto importanti ricerche sugli eteri e sui loro derivati. Se non che dopo di avere, per 16 anni dalla cattedra e dal laboratorio, fatto tanto rifulgere la chimica teoretica e sperimentale, (per tanto meraviglioso lavorìo nessuno seppe mai dire com' egli avesse trovato la forza e il tempo), dopo di avere addirittura domato la chimica organica “ mettendole la briglia per mezzo del suo apparecchio a potassa „, del quale egli superbamente soleva dire che con quello apparecchino anche le scimmie potevano fare i chimici (Jetzt kann auch ein Affe Chemiker werden), dopo di avere infine elevato il laboratorio di Giessen fino a farne l' Eldorado della chimica organica, cominciava già a sentirsi, in quel ramo, superfluo; gli pareva che già troppa gente si accalcava su quella pista ed egli poteva volgersi altrove. Si trovava in tale stato allorchè gli pervenne l' invito della “ Britisch Association „; egli ritenne senz' altro l' occasione opportuna, appese al muro le sue bolle a potassa e si diede a studiare i seducenti segreti della vita delle piante e degli animali.

Sebbene nuovo nel campo della fisiologia seppe in brevissimo tempo arricchire la chimica vegetale ed animale di osservazioni di altissimo valore, per cui le sue pubblicazioni furono onorate dell' universale attenzione.

La sua prima opera al riguardo, la “ *Chimica applicata all' agricoltura e alla fisiologia* „ pubblicata

nel 1840, portò una vera rivoluzione nel campo agrario.

Fino allora infatti si era creduto che la fertilità delle campagne e l'azione delle sostanze fertilizzanti dipendessero dalla quantità di humus o di sostanze organiche contenute nel suolo e nei concimi. Si credeva che dall' humus le piante traessero il carbonio e la parte sostanziale del loro corpo, anzi era da alcuni sostenuto che la materia umica veniva senz' altro assimilata dai vegetali e come loro necessario alimento serviva a sostenerle, accrescerle, a produrre le sostanze vegetali.

Ciò aveva insegnato ancora Davy malgrado le interessanti ricerche da lui fatte sull' intervento dell' ammoniaca e dei sali sulla vegetazione; ciò aveva insegnato anche Berzelius (1839), il quale non ravvisò nel terreno che " una influenza meccanica di sostegno per le piante; la calce, gli alcali, ecc., agivano trasformando più rapidamente le sostanze organiche in humus „. Con un ragionamento semplicissimo Liebig abbattè di un tratto queste erronee vedute.

" Nelle varie famiglie dei vegetali, disse il Liebig, " noi troviamo diversissimi acidi e niuno vorrà sup-" porre che la loro presenza e le loro caratteristiche " proprietà siano accidentali. L' acido fumarico nella " Fumaria, l'ossalico nei licheni, il chinico nelle Ru-" biacee, il roccellico nella Roccella, il tartrico nell'uva, " e tutta la schiera degli altri acidi organici servono " a certe e determinate funzioni nella vita del vegetale, " che assolutamente non potrebbero aver luogo senza " il loro concorso.

" In questa premessa che può essere riguardata " come incontestabile, entra però quale condizione " della vita del vegetale, qualche base alcalina, poichè

“ tutti questi acidi vi si trovano allo stato di sali. “ Non vi ha vegetale che dopo essere stato bruciato “ non lasci una cenere pregna di acido carbonico e “ quindi non vi ha vegetale a cui manchino i sali “ ad acidi organici. Le dette basi contemplate da questo “ punto di vista acquistano somma importanza per la “ fisiologia e per l' agricoltura, poichè è ben chiaro “ che se la vita dei vegetali sta veramente in connes- “ sione con la quantità di queste basi, tale quantità “ dovrà essere costante in tutte le circostanze, come “ lo è la capacità di saturazione degli acidi. . . .
“ . . . .

“ Considerata la cosa da questo punto di vista, “ noi scorgiamo che lo sviluppo di un vegetale di- “ pende dalla presenza di alcali. La loro assenza deve “ limitare il suo perfezionamento ed arrestare il suo “ sviluppo „.

Cosí lo sguardo scrutatore del Liebig cominciava a penetrare addentro ai fenomeni della vita vegetale e a trovare il filo conduttore di numerosi processi, la connessione dei quali nessuno allora aveva saputo ravvisare.

“ La cenere, conchiudeva egli, appare il mezzo “ più sicuro per ripristinare la diminuita fertilità di “ un prato, altro non essendo che un complesso di “ alimenti ceduti dal terreno ai vegetali. Portiamola “ sui campi ed avremo impartito alle piante che vi “ crescono la facoltà di condensare sulla loro superficie “ il carbonio e l' azoto „.

Questa è la teoria minerale di Liebig sulla nutrizione delle piante, che valse a salvare l' agricoltura dall' empirismo. Per queste idee però a lui toccò la sorte che tocca ai novatori; scienza, politica e religione sotto

questo punto si ravvicinano. Dovette sostenere fiere polemiche con Lawes e Gilbert, con Wolff, Boussingault, Stöckhardt, ed altri, le quali però ebbero il benefico effetto di delineare nettamente i confini della teoria minerale, che Liebig invero con le sue generalizzazioni esclusive, con le sue affermazioni recise, talvolta passionate, in qualche punto aveva oltrepassato.

Così per quanto riguarda la nutrizione azotata delle piante i risultati concordi dei suaccennati oppositori dimostrano che la teoria del Liebig era inesatta, però astrazion fatta da questo punto, che del resto le polemiche valsero subito a correggere, si può ritenere in tesi generale che la teoria minerale costituisca il passo più importante realizzato nel progresso agrario, tanto più notevole in quanto esso è dovuto quasi esclusivamente all' opera di un solo, che, non agronomo, non agricoltore, senza campi sperimentali, nè strumenti agrari, seppe col solo fondamento della chimica dettare agli agricoltori le norme per un' agricoltura razionale, e abbattere il gigantesco cumulo di pregiudizi, che la pratica secolare accanto alle verità aveva ammassato.

Fra i lavori comparsi nella stessa epoca non va dimenticato il saggio della *Statica chimica degli esseri organizzati* pubblicato nel 1841 da Dumas e Boussingault, nel quale i due sperimentatori riassumevano le ricerche da loro separatamente iniziate, per stabilire un bilancio fra ciò che il terreno e gli animali ricevono e quello che essi producono a vantaggio dell' agricoltura. Questo saggio ampliato ed esteso da Boussingault costituì in seguito la classica sua opera di *Economie rurale.*

Così, riassumendo, la chimica agraria sorse all' alba del secolo XIX per opera principalmente di Davy, di

de Saussure, Liebig, Dumas e Boussingault e il suo nascere apportò la grande innovazione della nutrizione minerale delle piante. Così, sul declinare della prima metà del secolo XIX, mentre la chimica organica con la meravigliosa serie delle sintesi organiche, iniziate nel 1828 dal Wöhler, soppiantava la *teoria della forza vitale*, la chimica agraria per mano del Liebig abbatteva la *teoria dell' humus*, iniziando un' era nuova anche per la Fisiologia vegetale.

*
* *

Queste nuove vedute sulla nutrizione delle piante destarono in tutti i paesi del mondo civile uno spirito vivace di progresso. Nel 1847 fu già istituita a Tharand, in Sassonia, una cattedra ufficiale di chimica agraria, alla direzione della quale venne chiamato Stöckhardt. Subito dopo parecchie Accademie di agricoltura creavano corsi speciali per tale insegnamento. Nel 1861 Liebig proponeva in modo formale di annettere alle cattedre universitarie l' insegnamento della chimica agraria, non solo per facilitarne lo sviluppo, facendola profittare della organizzazione scientifica delle Università, ma ancora per imprimergli, come egli diceva, i caratteri propri alla vita universitaria tedesca. L' anno appresso l' Università di Halle e poco dopo quella di Göttingen, Koenigsberg, Kiel, Leipzig, Giessen, Heidelberg, Rostock, Breslau ecc., annoveravano fra i loro insegnamenti anche quello di chimica agraria. Più tardi quando tale insegnamento si estese, quelle cattedre furono trasformate in Istituti autonomi, in vere Sezioni agrarie. Anche l' istituzione tutta tedesca delle Stazioni sperimentali agrarie non fu che un portato delle dot-

trine e delle pubblicazioni del Liebig. La prima stazione agraria fu aperta a Möckern presso Lipsia nel 1851 e qualche anno dopo sorsero quelle di Chemnitz, Pomnitz, Tharand ecc. Al primo organo che ne segnava l' attività, l' *Amtsblatt für die Landwirtschaft. Vereine* redatto dal D.r Renning, seguì nel 1858 per cura dello stesso Renning la pubblicazione del periodico trimestrale le *Landwirtschaftiliche Versuchs-Stationen*, mentre contemporaneamente, per opera di Hoffmann veniva fondato il *Jahresbericht für Agrikulturchemie.* Più tardi per cura di Biedermann comparve il *Centralblatt für Agrikulturchemie.*

Questo risveglio, come si vede, ebbe la sua culla in Germania, ma l' eco potente si ripercosse nelle altre nazioni, fra le quali ad onor del vero non fu l' ultima l' Italia.

Pari allo sviluppo di tali istituzioni fu la produzione scientifica, la quale fruttò una larghissima messe di cognizioni, non solo per quanto riguarda la nutrizione dei vegetali, ma bensì per ciò che riflette i processi batteriologici che indirettamente hanno relazione con la vita delle piante. Basta ricordare a tal proposito gli ingegnosi metodi escogitati da Sachs, Knopp, Nobbe ecc. intorno alle cosiddette *culture acquose*, che sebbene rappresentassero un modo di vita anormale per la maggior parte delle piante e non permettessero in modo assoluto l' applicazione delle conclusioni a cui pervenivano, valsero tuttavia a chiarire moltissimi punti sulla funzione dei singoli elementi.

Per l' assimilazione del carbonio dopo l' opera vasta del de Saussure, gli sforzi furono rivolti ad indagare in qual modo si verificasse la scomposizione dell' acido carbonico e quali fossero i primi prodotti

del processo fotosintetico. Furono all' uopo studiate da un lato le reazioni chimiche, a cui poteva verosimilmente riferirsi il processo biologico, e dall' altro lato indagate con reattivi chimici le fasi del processo nelle cellule viventi. Nonostante però gli sforzi ripetuti, il meraviglioso fenomeno attende ancora una chiara spiegazione, la quale forse è riservata ad un genere di ricerche diverse da quelle che hanno tentato fino oggi di indagarne la natura.

Non meno attive delle osservazioni sulla fissazione del carbonio, sono state le ricerche eseguite sull' assimilazione dell' azoto, particolarmente per ciò che riguarda l' assimilabilità dell' azoto gassoso atmosferico. Basta ricordare a questo riguardo i nomi di Boussingault e Ville e la loro controversia che per mezzo secolo tenne desta l' attenzione di tutto il mondo, risoluta infine, come è generalmente noto, prima per opera di Berthelot, il quale con una serie di esperienze eseguite alla Station de Chimie végétale di Meudon segnalò la natura batterica del processo, dimostrando come certi terreni e sabbie argillose poveri in azoto e in componenti organici, abbandonati a sè stessi nelle condizioni più varie (purchè non sterilizzati), anche in vasi ermeticamente chiusi, erano capaci di accrescere sensibilmente il loro contenuto in azoto, e poi da Hellriegel e Willfarth i quali ebbero la felice idea di mettere in armonia l' assimilazione dell' azoto atmosferico con la funzione dei tubercoli radicali delle leguminose. In tal modo essi poterono dimostrare che queste formazioni sono dovute a microrganismi del terreno, che si uniscono a quei vegetali in vita simbiotica, per cui le leguminose acquistano la capacità di assimilare l' azoto gassoso atmosferico.

Da alcuni anni il prof. Jamieson, direttore della Stazione di ricerche agrarie ad Aberdeen in Iscozia, va tentando con nuove vedute di scuotere la solidità di questo principio, che, penetrato già nel generale convincimento, è stato insegnato fin ad oggi come una verità dimostrata.

Partendo dal concetto che la teoria batterica non ha un fondamento scientifico veramente solido, essendosi semplicemente supposto, mai dimostrato, che le piccole particelle trovate nelle nodosità siano in realtà dei batteri, tanto vero che non corrispondendo per nulla ai batteri conosciuti si è affibbiato loro il nome di “ batteroidi „, considerando che la speculazione a cui aveva dato luogo la teoria batterica, avente per oggetto il commercio dei batteri delle leguminose per inocularli nei terreni (nitragina), non ha avuto i risultati sperati, e che i perfezionamenti apportati nella loro preparazione, anzichè migliorarne i risultati, hanno finito per produrre lo scoraggiamento, Jamieson è venuto nel sospetto che il difetto fosse insito alla stessa teoria batterica e simbiotica.

Egli ha eseguito a tal' uopo numerose ricerche e osservazioni, con l' aiuto delle quali ha creduto di poter stabilire :

1.° che si possono ottenere delle culture prospere di leguminose senza che queste posseggano alcuna nodosità.

2.° che in ogni caso le nodosità contengono un fungo, e poichè i funghi non assimilano azoto, l' assimilabilità dell' azoto gassoso atmosferico nulla ha che vedere con le nodosità delle leguminose.

Dopo ciò egli ha pensato che le piante dovessero piuttosto assorbire direttamente l' azoto gassoso e ha

creduto di trovare nei peli delle foglie gli organi destinati a tale funzione. Tali conclusioni però aprono l'adito a gravi dubbi e contestazioni.

Per ciò che riguarda i processi batteriologici, da cui è influenzata la vita dei vegetali, il contributo non è stato meno indifferente.

Gli eccellenti successi a questo riguardo si ricollegano con le scoperte di Pasteur, mercè le quali si poterono dimostrare come processi fermentativi, moltissimi di quelli, nei quali la presenza di microrganismi non era stata neanche lontanamente sospettata.

Basta ricordare le numerose ed importanti ricerche fatte sulla *nitrificazione*, l'immortale scoperta del Müller, Schloesing, Müntz, Warington, Storer, Winogradsky ecc., la *denitrificazione*, a cui sono legati i nomi di Burri e Stutzer, di Dehérain, e nel tempo recente di Ampola e Ulpiani, *la formazione dell' humus* estesamente studiata da Wollny ecc., processi tutti che hanno trovato feconde applicazioni nella pratica agraria.

Ciò per le ricerche di laboratorio, ma sono da aggiungersi ancora le esperienze in campagna. Dopo che Boussingault nel 1834 iniziò a Bechelbronn in Alsazia l'accordo delle esperienze di laboratorio con quelle di campo, Lawes e Gilbert a Rothamsted dimostrarono con le loro esperienze condotte con esemplare persistenza quanto potesse, nell' illuminare la pratica agraria, la prova in campagna, le ricerche con questo indirizzo si moltiplicarono rapidamente. I campi sperimentali sorsero numerosi specialmente in Germania, in Inghilterrra e in Francia, e l'esempio non tardò ad essere seguìto anche in America, dove a Hougton presso New York sopra un podere di 500 ettari fu istituita nel 1881 una copia americana di Rothamsted dovuta alla gene-

rosità del sig. Lawson Valentine. Per l' Italia sono degni di essere ricordati il campo sperimentale di Suessola presso Acerra istituito nel 1887 e affidato alla direzione del prof. Giglioli, e il campo sperimentale di S. Alessio annesso alla Stazione Chimico-Agraria di Roma e sorto nel 1891 per opera del prof. Freda.

I campi sperimentali hanno offerto esempi evidenti dell'azione dei concimi, e specialmente dei concimi chimici, nel tenere alta la produzione continua, senza aiuto di rotazione agraria nè di culture miglioratrici; essi hanno inoltre permesso di raccogliere interessanti osservazioni sugli elementi indispensabili al completo sviluppo delle piante, sulla proporzione e sulla forma più appropriata sotto cui devono essere somministrati, e finalmente sui cosiddetti *effetti oligodinamici*, cioè sull'azione che alcuni elementi minerali, somministrati al terreno in piccola proporzione, esercitano sullo sviluppo dei vegetali. È stato studiato sotto questo punto di vista specialmente il manganese, sia in causa della frequenza con cui esso compare nelle ceneri delle piante, sia per i suoi rapporti con la produzione e l'attività delle ossidasi, che tanta parte hanno in tutti i processi biologici.

Aggiungo a questo proposito che lo studio culturale degli elementi rari delle ceneri viene da alcuni anni particolarmente curato in Inghilterra. Mediante un lascito fatto alla Società agraria inglese dal sig. E Hills è stato fondato un apposito istituto per eseguire in larga scala esperienze culturali sui componenti più rari delle ceneri dei vegetali.

Fin dal 1900 Voelcker, che ne è il direttore, pubblica annualmente sotto il titolo di *The Woburn Pot Culture* i risultati degli studi che egli va eseguendo,

diretti per ora ad indagare l'influenza del jodio, bromo, fluore, ecc. sullo sviluppo delle piante coltivate.

*
* *

II. La chimica agraria e i suoi rapporti con la biologia.

L'indirizzo spiccatamente biologico che caratterizza una gran parte della chimica agraria moderna va debitore del suo sviluppo ai progressi fatti dalla chimica organica e inorganica nell'ultimo trentennio, particolarmente in alcuni capitoli che più da vicino interessano la biologia. Vanno ricordati in special modo a questo riguardo: i colloidi, i catalizzatori, gli zuccheri e gli albuminoidi.

Colloidi. — Giova ricordare che dopo le classiche ricerche di Graham (1851-1864), le conoscenze sui colloidi sono state estese con vedute più larghe per opera di Paternò, Sabaneyeff, Tyndall, Zsigmondy, Müller, van Bemmelen, Hardy, ed altri.

Sono stati moltiplicati i metodi di preparazione, studiati i loro caratteri, ed ampiamente illustrati i numerosi fenomeni che alla loro speciale natura si ricollegano. Meritano per il nostro caso speciale menzione i fenomeni di *assorbimento*, lo studio dei quali ha avuto la sua culla in parte nella chimica agraria, in parte nella chimica fisiologica. Basta ricordare, per ciò che riguarda la chimica agraria, i lavori di van Bemmelen relativi al potere assorbente dei terreni (1875) e per la chimica fisiologica le ricerche di Hofmeister e dei suoi allievi (1888) sulle proprietà fisiche degli albuminoidi e sui loro rapporti con i cristalloidi, specialmente con gli elettroliti.

Ma ciò che più di tutto caratterizza i colloidi è, come è generalmente noto, l' eterogeneità dei sistemi colloidali, messa primieramente in rilievo nel 1891 da Barus e Schneider, i quali ebbero l' idea (e cercarono di fornire la prova sperimentale) che le sostanze, che si trovano in soluzione colloidale, non fossero aggregati molecolari come aveva pensato Graham, ma particelle meccaniche estremamente suddivise, per cui dovevano presentare una straordinaria affinità con le sospensioni delle polveri finissime. Questo concetto essi riuscirono a far prevalere contro il parere avverso di altri, specialmente di Picton e Linder, i quali, con una serie di ingegnose ricerche sulle proprietà colloidali del trisolfuro di arsenico, avevano cercato di dimostrare che si trattava di altro ordine di idee. La scoperta dell' ultramicroscopio, dovuta a Siedentopf e a Szigmondy (1903), allontanò qualsiasi dubbio, poichè, come è noto, riuscì con questo mezzo a rendere visibili all' occhio in molte soluzioni colloidali le singole particelle, la cui esistenza era stata fino allora dedotta per via indiretta.

Catalizzatori. — Parallelamente alla chimica dei colloidi si sono sviluppate le conoscenze dei catalizzatori che hanno avuto grande riflesso nella chimica agraria per gli stretti rapporti che legano i catalizzatori inorganici con gli enzimi. È noto che i fermenti solubili si comportano come catalizzatori di natura colloidale. Tutte quelle proprietà che erano ritenute caratteristiche per gli enzimi, come la sfera d' azione spesso circoscritta e specifica, la tendenza a perdere le loro proprietà per azione dei veleni, la instabilità alle temperature elevate, ecc., sono state più o meno marcatamente riscontrate anche nei catalizzatori inorganici, per

cui hanno finito di costituire dei punti di differenziazione fra questi ultimi e gli enzimi. L' analogia ha inoltre permesso di allargare notevolmente le vedute sulle attitudini degli enzimi.

Per molto tempo infatti essi sono stati considerati come sostanze provocanti esclusivamente scissioni idrolitiche, cioè sdoppiamento di molecole con fissazione di una o più molecole di acqua. Le ossidazioni, le riduzioni, le disidratazioni, cioè tutti quei processi chimici che hanno luogo senza fissazione di acqua, venivano senz' altro attribuiti all' energia vitale senza alcun intervento di fermenti. Le ricerche di Hikorocuroy, Bourquelot, Bertrand, Cazeneuve, Martinand, ecc., ben presto misero in chiaro l' esistenza di una serie di sostanze dotate di caratteri di veri agenti ossidanti, capaci cioè di determinare in certi corpi una vera e propria fissazione di ossigeno. Queste sostanze segregate dalle cellule viventi sono, come è risaputo, i fermenti chiamati *ossidasi*.

M. de Rey Pailhade d' altra parte dimostrava come certe cellule microbiche, ad esempio quelle del lievito di birra, possono, allorchè sono messe in contatto con i fiori di zolfo, trasformarlo parzialmente in idrogeno solforato. Essendo la formazione dell' acido solfidrico esotermica, nulla si opponeva alla esistenza di una diastasi idrogenante. Del resto M. de Rey Pailhade ha dimostrato che essa possiede effettivamente i caratteri di un fermento solubile, poichè ha il suo ottimo di temperatura da trentacinque a quaranta gradi ed è reso inattivo dal calore, oppure da un' addizione di cloruro ammonico, cloruro di calce, ecc. Di più la cellula del lievito può cedere all' alcool metilico la sostanza attiva.

Più interessanti sono le osservazioni fatte sugli

enzimi disidratanti, cioè sui fermenti solubili che presiedono ai processi sintetici. Croft Hill indicò per il primo che la maltasi in soluzione di glucosio sufficientemente concentrata dà luogo a formazione di maltosio; mediante fermenti solubili egli riuscì ancora ad ottenere dal glucosio un nuovo biosio, al quale diede il nome di *revertosio*. Fischer e Armstrong, mediante la lattasi del Kefir, ottennero dal glucosio e galattosio un disaccaride, il cosiddetto *isolattosio*. Sullo stesso principio sono fondate: la sintesi (1) dell'amigdalina realizzata da Emmerling, la sintesi della mono- e tri-oleina effettuata da Pottevin e le sintesi analoghe del butirrato di glicerina e butilacetato realizzate da Hanriot, Kastle e Löwenhardt.

Zuccheri. — E veniamo ora ai composti zuccherini. Grazie all'opera del Fischer gli zuccheri hanno finito per formare un capitolo così classico e così diffuso della chimica organica che riassumerne lo sviluppo, anche a grandi tratti, sarebbe qui opera del tutto superflua. Dall'azione dell'idrossilammina e delle idrazine sui vari composti zuccherini, ai numerosi saggi di sintesi, ossidazione e riduzione dei varî monosaccaridi; dalle prove di ossidazione dello zucchero di latte e del maltosio, alle sintesi dell'isomaltosio, del glucosido-galattosio, del galattosido-glucosio e del galattosido-galattosio; dalla preparazione dei cosiddetti glucosidi artificiali, cioè dei derivati che gli zuccheri dànno con

(1) ...... sebbene questi processi siano stati chiamati di sintesi, pure non sono vere e proprie sintesi, e bisogna riconoscere che pur essendo in alto grado probabile che negli enzimi si trovi la capacità di operare delle vere sintesi, l'azione finora accertata è quella di agenti idrolizzanti o disidratanti (Pateenò, *Gazz. chim. italiana*, 1909, II, pag. 213).

gli alcoli, i mercaptani, i fenoli, le aldeidi, i chetoni, ecc., alle osservazioni sui rapporti che corrono fra la configurazione degli zuccheri e l'azione dei fermenti è tutta una vera epopea di risultati assai felici, che hanno portato una luce vivissima sull'intima costituzione di questa classe di composti. Quivi la teoria del carbonio asimmetrico, la quale precedentemente non era stata verificata che in casi isolati, si è trovata dal genio penetrante di Fischer sottomessa ad una verifica sistematica, per cui ha subìto, al dire di Ladenburg, un vero *experimentum crucis*.

Un tal complesso di ricerche ha conseguentemente condotto alla escogitazione di numerosi metodi di riconoscimento e di separazione dei vari zuccheri, di cui tanto profitto hanno tratto la chimica agraria e la chimica fisiologica, e una larga esposizione dei quali trovasi oggi nell' *Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden*, pubblicato testè per cura di Abderhalden.

Albuminoidi. — Non meno poderosi di quelli degli zuccheri sono stati i progressi realizzati nel campo degli albuminoidi, lo studio dei quali, iniziato già da Kühne e dai suoi discepoli, poi con fortuna esteso da Hofmeister e da Kossel, è stato recentemente con imprevisto successo ripreso da Emilio Fischer.

Giova ricordare come subito dopo la scoperta dei fermenti proteolitici dei succhi dello stomaco, questi agenti si cominciarono ad utilizzare per lo studio delle albumine. All' insieme dei prodotti che si formavano e che manifestavano ancora la reazione dell' albumina, ma che già dimostravano una netta differenza dall' albumina originaria, Lehmann fin dal 1853 aveva dato il nome di *peptoni*.

Kühne e i suoi collaboratori posero gran cura e

lavoro nello studio di questi prodotti e cercarono, con i metodi più sicuri che stavano a loro disposizione, di distinguere in due gruppi i prodotti della digestione: gli *albumosi* non coagulabili, salificabili e dotati di piccolo potere diffusivo, e i *peptoni in senso stretto* caratterizzati dalla inattitudine alla salificabilità e dalla discreta capacità diffusiva. In seguito essi pervennero al convincimento che dall' albumina si arrivasse ai peptoni attraverso alcuni gradini che rappresentavano molecole gradatamente più semplici. L' opera di Hofmeister si svolse nel senso di allargare e perfezionare questo concetto. Con una serie di elaborate ricerche egli dimostrò come nella digestione peptica le diverse parti della molecola proteica si comportavano diversamente di fronte all' enzima. Il fermento cioè generava tre complessi, tutti tre primari, i cosiddetti *emigruppo, antigruppo* e *gruppo idrato di carbonio*, caratterizzati i primi due dalla capacità di fornire dati mono-aminoacidi e diaminoacidi e il terzo dalla presenza di un gruppo idrato di carbonio.

Sostanzialmente diverso da quello di Hofmeister è stato il criterio direttivo del Kossel. Egli ha cominciato con l' osservare che le proteine ordinariamente studiate appartengono ai tipi più complessi e che bisognava quindi anzitutto semplificare il problema, cercando le forme più semplici. Fu così che egli risalì allo studio delle cellule germinative maschili, sperando di trovar colà i tipi più semplici, i nuclei fondamentali delle materie più complesse della cellula sviluppata.

Così egli tolse dalla dimenticanza, in cui erano cadute da oltre venti anni, le protamine che Miescher e Piccard avevano preparato dallo sperma di salmone, e dal loro comportamento credette di poter stabilire

delle analogie con gli albuminoidi, che lo condussero a considerare quelle basi come corpi albuminoidi veri e propri della costituzione più semplice.

Le protamine così avrebbero costituito il nucleo fondamentale delle sostanze albuminoidee, al quale si sarebbero attaccate delle catene laterali più o meno complesse, in numero maggiore o minore, aventi ciascuna reazioni speciali. In tal modo egli ha spiegato la costituzione dei complessi proteici più elevati, i quali, a seconda della natura o del numero delle catene laterali, presentavano quelle reazioni speciali che mancavano naturalmente al nucleo centrale. Queste idee furono modificate in seguito dallo stesso Kossel.

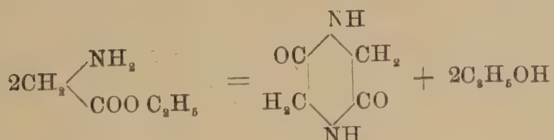
In tal modo Hofmeister e Kossel hanno cercato di penetrare nella struttura delle proteine più complesse. Una via diametralmente opposta a quella di Hofmeister ha battuto Fischer. Egli è partito dal concetto che nella scissione delle proteine non si riscontrano che aminoacidi e loro derivati, per cui, per giungere a vedute chiare sulle proteine, era indispensabile possedere anzitutto una conoscenza estesa di tali composti e poi, partendo da questi, procedere avanti per via di sintesi.

A tal' uopo egli ha cominciato col preparare un gran numero di tali aminoacidi, per la maggior parte sconosciuti, utilizzando per i monoaminoacidi i due metodi di Perkin e Duppa e di Strecker, cioè l'azione dell' NH_3 sugli acidi grassi alogenati e l'azione dell'HCN e NH_3 sulle aldeidi, per i diaminoacidi il processo alla potassio-ftalimide secondo Gabriel e l'azione dell' NH_3 sugli acidi non saturi e per gli ossiaminoacidi l'azione dell' HCN e NH_3 sulle ossialdeidi.

Fra i derivati degli aminoacidi Fischer ha fermato la sua attenzione agli eteri salini. Egli li ha ottenuti

col metodo di Curtius, cioè per l' azione dell' alcool etilico o metilico e HCl gassoso sugli aminoacidi, e profittando della loro attitudine a distillare inalterati nel vuoto, è riuscito ad ottenerli puri e a separarli dai loro miscugli.

Fra le reazioni caratteristiche di tali eteri egli ha messo in rilievo quella della trasformazione in dichetopiperazine, osservata per la prima volta da Curtius, con l' etere etilico della glicocolla, il quale in soluzione acquosa fornisce la glicinanidride o dichetopiperazina.



Con questa base di conoscenze, Fischer ha cominciato ad incatenare le diverse molecole degli aminoacidi, ricorrendo per tale scopo:

1. all' introduzione di radicali acidi alogenati negli aminoacidi e successivo trattamento del prodotto ottenuto con NH_3.

2. All' allungamento della catena nel carbossile.

3. Alla rottura del nucleo piperazinico delle dichetopiperazine per mezzo degli acidi o degli alcali.

A questi prodotti di condensazione degli aminoacidi, Fischer ha dato il nome di *polipeptidi*, distinguendoli secondo il numero delle molecole di aminoacidi, in di-, tri- tetrapeptidi ecc. Con una combinazione conveniente dei tre metodi su accennati egli e i suoi collaboratori sono riusciti ad incatenare fino a dodici molecole di amino-acidi.

Paragonando le proprietà di questi polipeptidi con quelle dei peptoni, non si può disconoscere una certa

affinità. Già i polipeptidi dànno in generale con alcali e rame la cosidetta reazione del biureto, considerata come caratteristica per i peptoni naturali, da cui segue che la sintesi dei peptoni può ritenersi pressochè realizzata.

D' altra parte Fischer, convinto che la ricerca dei prodotti di scissione dovesse mostrare nel modo più rapido la via della sintesi, ha studiato l'idrolisi di numerose proteine naturali, impiegando per il riconoscimento degli amino-acidi il processo degli eteri e per i diaminoacidi il metodo di Kossel. Oltre 60 % dei prodotti di scissione sono stati in tal modo isolati come prodotti analiticamente puri. Questo complesso vasto di ricerche, se da un canto ha servito a formare la base per una conoscenza profonda delle proteine, ha d' altra parte condotto, al pari di quanto è avvenuto con gli zuccheri, alla conoscenza di numerosi metodi di riconoscimento e di separazione dei vari aminoacidi.

Premesse queste notizie sullo sviluppo della chimica dei colloidi, dei catalizzatori, degli zuccheri e degli albuminoidi, vedremo ora di mostrare brevemente in qual modo la chimica agraria ha fatto tesoro di questi trovati.

*
* *

Come già ho accennato, è stata l'applicazione di questi studî che ha impresso una fisonomia tutta nuova alla chimica agraria moderna; e precisamente sono stati gli studi sui colloidi che hanno promosso le ricerche sulle funzioni protoplasmatiche e sui processi nutritivi delle cellule viventi. Senza dubbio sullo sviluppo di questa parte della chimica agraria l'influenza

dei colloidi appare decisiva. Va ricordato in questo campo il contributo notevole portato specialmente da Nernst, da Hofmeister e da Spiro, i quali con una serie di pregevoli lavori, mentre da un lato hanno illustrato il comportamento dei colloidi verso le varie sostanze organiche ed inorganiche, sono riusciti d'altra parte a mettere in rilievo l'altra portata dei fenomeni diosmotici relativi alla permeabilità del protoplasma e ad indicare in qual modo siffatti fenomeni vanno considerati quando hanno luogo negli organismi.

Sulla scorta degli studi suaccennati si sono ricercate le condizioni che determinano o inducono la permeabilità dell'ectoplasma e che sono capaci di spiegare l'attitudine che presentano le varie sostanze a passare dall'esterno all'interno delle cellule. Sembra che la permeabilità dell'ectoplasma per una data sostanza stia in rapporto diretto con la solubilità della sostanza nello strato membranoso colloidale del protoplasma. Overton anzi crede che il realizzarsi del fenomeno abbia luogo per la natura lipoidica dell'ectoplasma, avendo egli osservato che fra i composti organici diffondono più velocemente attraverso le pareti cellulari quelli che più che in acqua sono solubili in olii grassi e solventi analoghi. Da ciò egli ha dedotto che il protoplasma membranoso deve essere di natura lipoidica, cioè provvisto in abbondanza di sostanze dotate di un potere di solubilità analogo a quello delle sostanze grasse e che egli perciò chiamò *lipoidiche*. Secondo Overton esse sarebbero specialmente miscele di lecitine e colesterine, sostanze assai diffuse nei vegetali e solubili negli oli grassi. A conferma di ciò egli dimostrava come tra i colori di anilina, la cui attitudine ad attraversare la cellula era stata già messa in rilievo da Pfeffer, sono

permeabili solamente quelli che si sciolgono nelle lecitine e nelle colesterine. La teoria di Overton ha subìto delle critiche ben fondate da parte di Pfeffer e di Ruhland; tuttavia, a parte il fatto che essa presentemente è la sola che dia in molti casi il modo di comprendere il passaggio, attraverso l'ectoplasma, di molti composti impermeanti, ha sempre il merito indiscutibile di avere segnalato la via per cui va ricercata l'essenza dei processi diosmotici.

E passando da questo ordine di idee all' applicazione, nella chimica agraria, dei catalizzatori, ricorderò che sono stati gli studi in questo campo che hanno promosso le nostre conoscenze sui fermenti solubili dei vegetali, cioè dei mezzi di cui si avvalgono le piante per eseguire le scissioni, le sintesi e le modificazioni più varie: lipasi, eterasi, pectasi, fitasi, enzimi che scindono i glucosidi, i disaccaridi e gl' idrati di carbonio superiori, fermenti proteolitici, nucleasi ecc. ecc.

Speciali ricerche hanno poi permesso di seguire, almeno fino ad un certo punto, questi processi direttamente sugli organi e di mostrarne l' indipendenza dal resto del congegno vitale, mercè l'applicazione *dell' autolisi asettica*, la quale impiegata già da Schmiedeberg e poscia estesa nel laboratorio di Hofmeister, si presenta oggi, grazie ai perfezionamenti apportati da Buchner, come un mezzo eccellente per indagini di questo genere.

Ma dove la chimica pura ha avuto un' applicazione veramente vasta, con indiscutibile successo, è stato nella parte che riguarda gli zuccheri e gli albuminoidi.

Sono state le ricerche sui composti zuccherini applicate alla chimica agraria, che hanno portato una nuova luce sui vari zuccheri delle piante, sui glucosidi naturali, sui processi di condensazione e di ossidazione dei

vari zuccheri, sulla mobilizzazione degli idrati di carbonio nella germinazione, sulla formazione delle riserve idrocarbonate nei semi e sulle secrezioni zuccherine, che formano la base della chimica delle membrane cellulari (1).

Sono state le conoscenze sugli albuminoidi che hanno dato una spinta efficace, per ciò che riguarda le sostanze azotate, agli studi sui fenomeni chimici che accompagnano la germinazione dei semi, alle indagini sulla formazione e rigenerazione delle sostanze proteiche e ai processi chimici della maturazione. Qui è risaltata la figura dell' asparagina, e la posizione prevalente che essa tiene nella vita vegetale.

È noto come la germinazione dei semi è collegata con una forte scomposizione di sostanze proteiche, i cui prodotti si accumulano nelle pianticelle nascenti, specialmente quando esse si fanno vegetare nell' oscurità.

Da tali pianticelle eziolate si possono isolare in in modo relativamente facile molti prodotti di demolizione delle sostanze proteiche, poichè durante la vegetazione vengono in gran parte decomposti gl' idrati di carbonio solubili, la cui presenza renderebbe molto difficile la separazione dei composti azotati. Fra tali composti azotati non proteici è caratteristica la frequenza dell' *asparagina*, la quale arriva talvolta fino al 25 % della sostanza secca.

Alcuni germogli come quelli di molte Crucifere, invece di asparagina contengono *glutamina*, la quale però non si accumula mai in così grande quantità come

---

(1) Sullo sviluppo di questo interessante capitolo della Chimica agraria vedi Scurti, La Chimica del vino e i suoi rapporti con la Biochimica vegetale. *Ann. della R. Stazione agraria di Roma*, Serie II, vol. III.

l' asparagina, raggiungendo un massimo del 2,5 % della sostanza secca. Talvolta i germogli contengono contemporaneamente asparagina e glutamina e talvolta accade che lo stesso germoglio contiene ora l' una ora l' altra.

L' asparagina e la glutamina sono di regola accompagnate da altre sostanze provenienti dalla demolizione delle sostanze proteiche, che figurano però in quantità inferiori. Vanno ricordati particolarmente:

L' acido amino-valerianico $C_5H_{11}NO_2$.
La leucina (acido amino-isobutil-acetico) $C_6H_{13}NO_2$.
L' isoleucina (acido amino-metil-etil-propionico) $C_6H_{13}NO_2$.
La tirosina (acido p-ossifenil-α-aminopropionico) $C_9H_{11}NO_3$.
Il triptofano (acido indol-amino-propionico) $C_{11}H_{12}N_2O_2$.
La prolina (acido α-pirrolidin-carbonico) $C_5H_9NO_2$.
L' arginina (acido guanidin-amino-valerianico) $C_6H_{14}N_4O_2$.
L' istidina (acido amino-β-imidazol-propionico) $C_6H_9N_3O_2$.
La lisina (acido diamino-caproico) $C_6H_{14}N_2O_2$.

La presenza di questi prodotti già indica l' andamento del processo germinativo, ma quello che più di ogni altro è valso a chiarire il fenomeno è stata l' osservazione del comportamento di questi composti nelle varie fasi della germinazione.

Lasciando sviluppare i germogli di alcune Papilionacee particolarmente del lupino e della veccia, si è visto mediante dosaggi quantitativi che mentre nell' oscurità si accumula in essi col progredire dell' accrescimento sempre più l' asparagina, un comportamento del tutto inverso segnano la tirosina, la leucina e l' arginina. Da pianticelle di Papilionacee eziolate di due o tre settimane Schulze non riuscì mai ad isolare la tirosina, mentre con tutta facilità questo aminoacido si lasciava separare dai germogli di 6-7 giorni. La leucina nei germogli di due o tre settimane di *Lupinus luteus*

mancava anch' essa, piccolissime quantità ne contenevano i germogli di 2 o 3 settimane di *Lupinus albus*, *Lupinus angustifolius* e *Vicia sativa*, mentre in quantità notevoli di solito essa è rappresentata nelle pianticelle giovani.

E così pure l' arginina, che fino al 10.° giorno era in aumento, decrebbe rapidamente dal 10.° al 20.° giorno. L' aumento era naturalmente connesso con la vivace decomposizione delle sostanze proteiche.

Da queste osservazioni emerge la spiegazione del processo. Nella decomposizione albuminoidea, che ha luogo durante il processo germinativo per attività dei fermenti proteolitici, si forma un miscuglio di composti azotati, in cui probabilmente mai mancano le essobasi, e gli aminoacidi della serie grassa e aromatica, che si riscontrano nella scissione degli albuminoidi con gli acidi o con la tripsina fuori l' organismo. Nel ricambio delle piante germinanti però una parte di questi prodotti subisce una rapida decomposizione, seguita immediatamente da processi sintetici, in seguito a cui si genera in alcuni germogli *asparagina*, in altri *glutamina*.

Sta quì il segreto della formazione di questi composti azotati nei germogli.

Che accanto ad essi poi si riscontri, in quantità più o meno grande, leucina, tirosina, arginina, ecc., va ricercato nel fatto che questi composti nei diversi vegetali vengono ora più rapidamente, ora più lentamente trasformati. Così stando le cose le essobasî e gli aminoacidi suaccennati devono essere considerati come *prodotti primari*, l' asparagina e la glutamina come *prodotti secondari* che si formano in una seconda fase a spese dei primi.

L' asparagina e la glutamina così considerate acquistano il carattere di veri gradini della rigenerazione albuminoidea.

Metamorfosi analoghe, come io e De Plato abbiamo recentemente dimostrato, si verificano in determinate fasi del processo di maturazione.

Questi accenni sul chimismo del protoplasma vivente, sui catalizzatori vegetali, sull' autolisi, sulla chimica delle membrane cellulari e sui processi chimici che accompagnano i fenomeni una volta misteriosi di germinazione e di maturazione, e che io ho ricordato per dare degli esempi sull' applicazione che nella chimica vegetale hanno avuto i recenti progressi della chimica, mostrano in pari tempo qual materiale degno di attenzione possieda oggi la chimica agraria, la quale registra altresì nel suo attivo passi non trascurabili nella conoscenza dei grassi e delle cere, delle colesterine (Menozzi), delle carotine, dei nitril-glucosidi, nella chimica della clorofilla ecc., ecc.

Un fatto poi degno di nota mi sembra scaturisca da quanto in modo così fugace mi è stato possibile accennare; cioè che la chimica agraria nel suo incessante progresso ha subìto una profonda evoluzione.

Sorta più che come scienza veramente chimica, come una specie di teorica delle pratiche rurali, mirando col mettere in luce i bisogni delle piante, a spiegare le pratiche esistenti, a suggerire razionali miglioramenti in esse ed a consigliarne delle nuove, essa in unione con la batteriologia agraria, ha apprestato il fondamento scientifico all' agronomia, nel campo della

quale ha portato luce e consiglio fecondo d' insperati risultati. Sotto la sua azione, e in armonia con la meccanica, l' agricoltura di molte regioni si è trasformata ; in alcuni paesi, come nella Gran Brettagna e nel Belgio, il risveglio è stato mirabile. Nell' Inghilterra si calcola che in breve volgere di anni sia stato realizzato un aumento della metà, se non più, nella produzione agraria per ettaro. Nel Belgio vi sono stati periodi, in cui nello spazio di soli 10 anni si è visto raddoppiare il valore fondiario medio dei terreni.

Dal campo agronomico, in cui dopo sì fecondo lavorìo minacciava di entrare in una fase meno rigogliosa, col nuovo impulso venutole dai recenti progressi della chimica, essa si è rivolta alla biologia, che ha impreso a bersagliare con l' aiuto delle nuove armi e dei principî nuovi. Che cosa essa sia riuscita a realizzare in pochi anni io l' ho già accennato ; fin dove saprà spingersi lo vedremo.

Io non dubito che come nel campo agronomico, anche nel biologico, essa saprà affermarsi e portare luce nei molti luoghi dove oggi regna completa oscurità.

L. DANESI e F. SCURTI

Sull'impiego dei tutoli nell'alimentazione del bestiame

Le spighe del granturco, spogliate dei loro chicchi, dette comunemente *tutoli* o *torsoli*, vengono adoperate nelle campagne per lo più come combustibile. Solo in caso di grande penuria di foraggi i contadini le dànno al bestiame come mangime sussidiario, aggiungendole alla ridotta razione sotto forma di farina, ovvero semplicemente soppeste e trattate con acqua bollente.

I buoni effetti qua e là ottenuti, impiegando i tutoli come mangime, hanno più di una volta richiamato l'attenzione degli studiosi su questa sostanza vegetale, che venne sottoposta a varie ricerche.

Molti anni or sono il Prof. Tombari (1) della Scuola veterinaria di Torino la sperimentò nell'alimentazione dei bovini, dei suini e del pollame; e ne ebbe risultati tanto soddisfacenti, che non esitò ad affermare, che nel complesso la farina dei *tutoli* appariva preferibile alla crusca di frumento e di granturco.

Analoghi risultati ottenne in seguito Keller (2) sperimentando su animali di mezzana grandezza.

---

(1) Tombari, *L'amico dei campi di Trieste,* XVIII, N. 2.

(2) Keller, *Il bestiame nella provincia di Padova,* Padova 1876, pag. 57.

Questi effetti pratici indussero il Prof. Sestini (1) ad eseguire, nel 1884, alcune ricerche sulla composizione di detto prodotto; egli analizzò due campioni, provenienti uno dai terreni dell'Istituto agrario della R. Università di Pisa e l'altro da un podere presso Cascina. Basandosi sui dati analitici ricavati, il Sestini concluse, che i tutoli, se si considerano in rapporto alla media composizione dei fieni di prato, sono ricchi di cellulosa e deficienti di materia grassa e proteica; ma se si confrontano con altri foraggi poveri, che si dànno spesso al bestiame, non appare giustificata la pochissima importanza che ad essi si dà come materia alimentare.

A conclusioni simili pervennero: il Casali (2), che esaminò tre campioni di *tutoli* (due provenienti dal comune di Aiano, uno dal Comune di Granarolo di Piano) e lo Stringher (3), che ne analizzò due nel Laboratorio della Stazione Agraria sperimentale di Udine. Il Casali inoltre rilevò, che il tutolo macinato è impiegato con pratica utilità in Toscana per l'ingrassamento dei bovini e dei suini e per l'alimentazione degli animali da cortile.

Nonostante questi dati concordanti della pratica e dell'analisi, l'applicazione dei *tutoli* come mangime non ha fatto alcun passo, poichè, secondo alcuni, le difficoltà della macinazione menomano il tornaconto di una migliore utilizzazione.

In questi ultimi anni furono ideate, è vero, spe-

---

(1) Sestini e Di Cocco, *Studi e ricerche istituite nel Lab. di Chim. Agr. della R. Un. di Pisa*, V, 1883. pag. 95.

(2) Casali, *Giornale di agric. ind. e comm.*, 1884.

(3) V. Stringher, *Valutazione dei principi nutritivi delle crusche e della farina di tutoli.*

ciali macchine trituratrici dei tutoli; ma a noi non consta, che abbiano avuto largo impiego in agricoltura.

Invece pare che incominci a farsi strada una pratica semplicissima, da molto tempo seguìta in alcuni comuni della prov. di Pesaro (Fano e dintorni), per ridurre facilmente in farina i tutoli, pratica che da alcuni anni sembra vada estendendosi nella Italia centrale e più specialmente nella Prov. di Siena.

Consiste nel tagliare, con una specie di trinciaforaggi, i tutoli in guisa da ridurli della grossezza di una nocciuola o poco più, e poi nell'abbrustolirli, o tostarli in un forno sino a ridurli strinati, o quasi abbronzati.

Così ridotti, si macinano nei comuni molini, ricavandone una farina di grato odore, che gli animali appetiscono molto, la quale viene loro somministrata per lo più come pastone o come beverone.

Perchè la macinatura riesca bene, bisogna che le macchine non siano consumate dal lungo uso, e che passi pochissimo tempo fra l'abbrustolimento e la macinatura; perchè altrimenti i tutoli tostati assorbono umidità e riacquistano la loro elasticità, onde difficilmente si riducono in farina. Conviene adunque evitare tale operazione nelle giornate umide e piovose.

I soddisfacenti risultati che con tale sistema si sono conseguiti, ci hanno indotto a riprendere in esame i tutoli.

Abbiamo sperimentato sui tutoli delle seguenti sei varietà di granturco, coltivate nell'anno 1908:

1. *Gialloncino nostrano* (Regione dell'anfiteatro morenico del Tagliamento);

2. *Giallo nostrano* (Zona del medio Friuli orientale);

3. *Giallo precoce* (Alluvioni ghiaiose del Medio Friuli);

4. *Cinquantino bianco* (Zona del Medio Friuli orientale);

5. *Bianco nostrano* (Zona pedemontana);

6. *Bianco americano* (Coltivato di preferenza nella regione del Basso Friuli).

* * *

Tutoli non tostati.

I tutoli hanno forma conica, i loro tessuti sono elastici, onde difficilmente si riducono in farina. Per ottenere una polvere fina ed omogenea, è necessario ripetere più volte la macinatura.

La loro composizione immediata, risultante dalle nostre analisi, rilevasi dal seguente prospetto, il quale dà la proporzione dei vari componenti, riferita a 100 parti di sostanza secca:

Composizione dei tutoli non tostati.

Numero	VARIETÀ	Grasso (Estratto etereo) 0/0	Proteina greggia N × 6.25 0/0	Cellulosa 0/0	Ceneri 0/0	Sostanze estratt. non azotate 0/0
1	Gialloncino nostrano . .	0.28	2.31	39.41	1.17	56.83
2	Giallo nostrano	0.31	2.21	40.53	1.08	55.87
3	Giallo precoce	0.38	2.44	39.18	1.28	56.72
4	Cinquantino bianco . . .	0.55	2.31	36.83	1.56	58.75
5	Bianco nostrano	0,56	2.31	46.73	1.57	48.83
6	Bianco americano . . .	0.40	2.50	40.07	1.26	55.77

Da questi dati rilevasi:

1.° Che i tutoli di granturco costituiscono un mangime povero, come foraggio completo, perchè in essi è scarso il contenuto di sostanze proteiche e di materie grasse; ma se invece si riguardano come alimento idrocarbonato, assumono importanza nella nutrizione animale, per l'elevata quantità di sostanza estrattiva non azotata che contengono;

2.° La quantità di dette sostanze, per ogni 100 parti di tutoli, costituenti la parte utile dell'alimento, non è la stessa nelle diverse varietà esaminate, ma varia entro limiti sensibilmente diversi, e precisamente dal 48,83 al 58,75 %.

(Siccome ci proponiamo di analizzare altre varietà di tutoli coltivate nelle varie regioni d'Italia, così potremo stabilire con maggiore esattezza detti limiti);

3.° Delle varietà esaminate la migliore appare il *cinquantino bianco*, perchè più ricco di sostanze estrattive e più povero di cellulosa; la meno buona invece sembra il *bianco nostrano.*

Per avere un'idea concreta sull'attitudine delle sostanze estrattive non azotate ad essere utilizzate negli organismi animali, abbiamo, di ciascun campione, determinato le sostanze solubili nell'acqua, e studiato il comportamento verso gli acidi minerali diluiti.

Le sostanze solubili furono valutate, mettendo in un palloncino graduato di 100 cc. 10 gr. di sostanza polverizzata con 80 cc. di acqua, ed agitando ogni tanto per sei ore. Dopo di che si portò con acqua il volume a 100 cc., si agitò ancora e, previo riposo, si filtrò. Del filtrato si presero 25 cc. e si evaporarono a bagno maria in una capsula tarata. Il residuo si tenne per due ore in una stufa ad acqua bollente, indi si pesò.

Per indagare il comportamento delle sostanze

estrattive non azotate verso gli acidi minerali diluiti, abbiamo operato così: 5 grammi di sostanza polverizzata secca furono posti in una bevuta insieme con 200 cc. di acqua e con 25 cc. di acido cloridrico della densità 1, 120. Si fece bollire, a ricadere, per mezz'ora e, quando il liquido fu raffreddato, si filtrò sopra un filtro precedentemente seccato e pesato, raccogliendone tutta la parte indisciolta, che fu lavata sino a quando l'acqua di lavaggio non aveva più reazione acida, indi seccata e pesata.

Il filtrato venne posto in un pallone graduato di 500 cc. insieme con le acque di lavaggio, indi neutralizzato con una soluzione di potassa al 10 %, e addizionato di alcuni centimetri cubici di una soluzione di acetato di piombo: il tutto fu poi portato a 500 cc. e filtrato.

Il liquido così ottenuto servì per la determina-degli zuccheri, formatisi per l'azione idrolizzante dell'acido, e calcolati come glucosio.

I risultati ottenuti sono raccolti nel quadro seguente:

Sostanze solubili dei tutoli non tostati, sostanze rese solubili dall'acido cloridrico e zuccheri formatisi per azione dell'acido.

Numero	VARIETÀ	SOSTANZE solubili in acqua 0/0	SOSTANZE rese solubili dall' HCl diluito 0/0	Zuccheri riduttori (calcolati come glucosio) 0/0
1	Gialloncino nostrano .	3.75	46.09	33.32
2	Giallo nostrano . . .	5.48	45.09	33.20
3	Giallo precoce. . . .	6.98	45.76	34.48
4	Cinquantino bianco .	5.80	48.71	37.30
5	Bianco nostrano . . .	6.11	46,57	33.30
6	Bianco americano . .	5.90	47.06	35.80

Risulta da queste cifre:

1.° Che i campioni esaminati contengono una discreta quantità di sostanze solubili nell'acqua, le quali variano da un minimo di 3,75 % ad un massimo di 6,98;

2.° Che la parte insolubile in acqua ha pochissima resistenza all'azione degli acidi minerali diluiti, i quali, agendo nelle condizioni sopra accennate, lasciano indisciolta circa il 50 % della sostanza;

3.° Che l'azione idrolizzante dell'acido dà origine ad una notevole quantità di composti zuccherini, variabile nelle diverse varietà esaminate, fra 33,20 e 37,30 % della sostanza secca; onde i tutoli di granturco meritano, in rapporto alla nutrizione animale, tutta l'attenzione degli agricoltori.

*
* *

Tutoli tostati.

L'abbrustolimento è stato effettuato ad una temperatura prossima ai 300° C. e l'operazione è stata condotta in guisa, che il centro dei tutoli risentisse l'azione del calore, mentre la parte esterna veniva abbronzata, senza però essere carbonizzata.

I campioni vennero poi finamente macinati e stacciati, passandoli per il medesimo staccio, che aveva servito per i campioni non tostati: la polvere così ottenuta ha servito per l'analisi.

I tutoli abbrustoliti a differenza di quelli non sottoposti a tale operazione, presentano una particolare attitudine alla macinazione e alla polverizzazione, che si effettuano con estrema facilità.

La prima modificazione, che i tutoli risentono dalla tostatura, concerne adunque lo stato fisico della sostanza.

In quanto alle modificazioni chimiche, esse risultano dai dati che seguono:

Perdite delle sostanze nella tostatura.

100 parti di tutoli, contenenti circa il 6 % di umidità, perdono in media, per effetto dell'abbrustolimento, il 14 % del loro peso. Ora se si detrae l'umidità, risulta una perdita di peso, sotto forma di acqua di combinazione, di anidride carbonica, di furfurolo, ecc. dell'8 % circa.

Composizione dei tutoli tostati.

Numero	VARIETÀ	Grasso (Estratto etereo) %	Proteina greggia %	Cellulosa %	Ceneri %	Sostanze estratt. non azotate %
1	Gialloncino nostrano . .	0.20	2.41	43.33	1.62	52.44
2	Giallo nostrano	0.25	2.24	44.55	1.96	51.00
3	Giallo precoce	0.26	2.55	44.44	1.71	51.04
4	Cinquantino bianco . . .	0.34	2.44	40.90	1.94	54.38
5	Bianco nostrano	0.37	2.60	52.24	1.79	43.00
6	Bianco americano . . .	0.32	2.58	44.74	1.60	50.76

Si deduce da questi risultati analitici, che l'abbrustolimento, effettuato alla temperatura e nei modi analitici accennati, modifica pochissimo la composizione dei tutoli di granturco.

Per l'elevata temperatura, alla quale questi ven-

gono esposti, naturalmente avviene che le cellule contenenti la materia grassa si rompono, ed il grasso parzialmente si decompone; come altresì si decompone una parte delle sostanze idrocarbonate con sviluppo di vapor d'acqua, di anidride carbonica, di furfurolo, ecc. onde si eleva sensibilmente, per tali perdite, la proporzione della cellulosa, delle sostanze azotate e delle ceneri.

In quanto alle sostanze solubili nell'acqua, dei tutoli tostati e al comportamento verso gli acidi diluiti delle sostanze non azotate, il quadro che segue contiene i risultati delle ricerche eseguite.

Sostanze solubili dei tutoli tostati, sostanze rese solubili dall' acido cloridrico e zuccheri formatisi per azione dell' acido.

Numero	VARIETÀ	SOSTANZE		Zuccheri riduttori (calcolati come glucosio) 0/0
		solubili in acqua 0/0	rese solubili dall' HCl diluito 0/0	
1	Gialloncino nostrano .	3.19	43.64	30.80
2	Giallo nostrano . . .	5.13	40.26	28.80
3	Giallo precoce. . . .	5.53	40.49	30,28
4	Cinquantino bianco. .	5.34	42.67	32.26
5	Bianco nostrano . . .	5.44	39.62	27.00
6	Bianco americano . .	4.81	40.84	29.80

Confrontando questi dati con quelli precedentemente indicati ottenuti con ricerche identiche sui tutoli non tostati, si rileva: che per effetto della tostatura le sostanze solubili nell'acqua diminuiscono alquanto (molto probabilmente per decomposizione in seguito a una parziale caramelizzazione dello zucchero

in esse contenuto) e che la quantità delle sostanze non azotate rese solubili dagli acidi minerali diluiti e la quantità dei composti zuccherini, formatisi per l'azione degli acidi, sono sempre inferiori a quelle dei tutoli non tostati.

*
* *

Riepilogando: se i tutoli di granturco, considerati come foraggio, si paragonano con i fieni di prato, devonsi ritenere di valore nutritivo sensibilmente inferiore ad essi, perchè sono più poveri di materie azotate e di sostanze grasse. Ma se si tiene conto della notevole quantità di idrati di carbonio che contengono, i quali idrati di carbonio sono bene adatti alla nutrizione, come lo dimostra il loro comportamento verso gli acidi minerali diluiti, i tutoli assumono notevole importanza, e appaiono suscettibili di ottima utilizzazione come mangime sussidiario per gli animali in certi periodi di lavoro e in generale in tutti quei casi, in cui per essi è particolarmente indicato l'uso di alimenti idrocarbonati.

Fra le varietà da noi esaminate, quella del *cinquantino bianco* appare la più appropriata per questo scopo, poichè la quantità di composti zuccherini che fornisce, per azione degli acidi minerali diluiti, raggiunge circa i $^2/_5$ della sostanza secca.

Le difficoltà che nella pratica si incontrano per l'impiego dei tutoli come mangime, possono essere superate mercè una semplice tostatura; la quale permette di ridurli agevolmente in farina o, per lo meno, in materiale di facile masticazione, e fa si che gli animali li appetiscano meglio.

I buoni effetti segnalati nell'alimentazione degli animali con i tutoli tostati, si devono attribuire a tali modificazioni di stato fisico, giacchè, per quanto concerne le modificazioni nella composizione chimica, la tostatura conduce piuttosto ad una lieve perdita di materiale nutritivo.

Ci riserviamo di continuare le nostre ricerche, per accertare se e quali altre sostanze vegetali, sottoposte a trattamenti simili a quelli indicati per i tutoli, possono essere utilizzate nell'alimentazione del bestiame. Come pure ci proponiamo di trovare il modo come rendere più esteso e più pratico l'impiego dei tutoli, procurando sopra tutto un mezzo facile ed economico per aumentarne il potere nutritivo.

ANNALI

DELLA

R. STAZIONE CHIMICO-AGRARIA SPERIMENTALE

DI ROMA

SERIE II - VOL. I



SERIE II - VOL. II

INTRODUZIONE.

Prospetto riassuntivo delle analisi eseguite dalla R. Stazione Chimico Agraria Sperimentale di Roma nell'esercizio 1907-08

Ampola G. — Applicazione della legge 11 luglio 1904, N. 388 per combattere le frodi nella preparazione e nel commercio dei vini (Relazione).

— Il campo sperimentale di S. Alessio (Relazione).

De Grazia S. — Osservazioni e ricerche intorno alla temperatura del suolo agrario (I).

— Influenza dell'umidità del suolo sull'azione concimante della calciocianamide.

— Sulla nitrificazione della cianamide di calcio in diversi tipi di terreno.

— Sulla impurità del nitro del Chilì e sulla possibile convenienza dell'uso di nitro poco raffinato.

Scurti F. e De Plato G. — Sui fieni meridionali.

— Sui processi chimici della maturazione — Maturazione dei frutti dell'arancio — Presenza dell'asparagina e della glutamina nel succo.

Scurti F. — Il fosforo e la formazione degli aminoacidi nei vegetali superiori.

Scurti F. e Corso G. — Sul comportamento degli eteri composti nell'invecchiamento dei vini.

Cingolani M. — Ricerche intorno al processo della denitrificazione.

Scurti F. e Parrozzani A. — Sui processi chimici che accompagnano la germinazione dei semi.

De Grazia S. — Tolleranza del frumento verso la cianamide di calcio.

Ampola G. e Scurti F. — Gli zuccheri nella pianta del tabacco.

De Plato G. — I vini annosi abruzzesi.

Scurti F. e De Plato G. — Sul processo Schmitt per il dosaggio degli eteri totali nei vini.

De Grazia S. — Osservazioni e ricerche intorno alla temperatura del suolo agrario (II).

De Plato G. — Sulla depurazione delle acque di rifiuto degli zuccherifici.

Maggiacomo F. e Corso G. — I vini romani (vendemmia 1907).

Parrozzani A. — Influenza di quantità progressive di concimi fosfatici sul contenuto in sostanze organiche fosforate ed azotate, e sul rapporto fra fosforo ed azoto dei semi di mais.

De Grazia S. — Osservazioni e ricerche intorno alla temperatura del suoto agrario (III).

— Alcune considerazioni economiche agrarie sulla viticoltura dell'Agro Catanese.

Appendice. — Elenco delle pubblicazioni dell'Istituto dal 1872 al 1907.